Zur
Kenntnis nitrierter Amidoderivate des Cumarons und Cumarans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

vorgelegt von

Hildemar Herman Mielck
aus Hamburg.

ROSTOCK.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1909.

Referent: Herr Professor Dr. **Stoermer.**

Dem

Andenken meines Vaters,

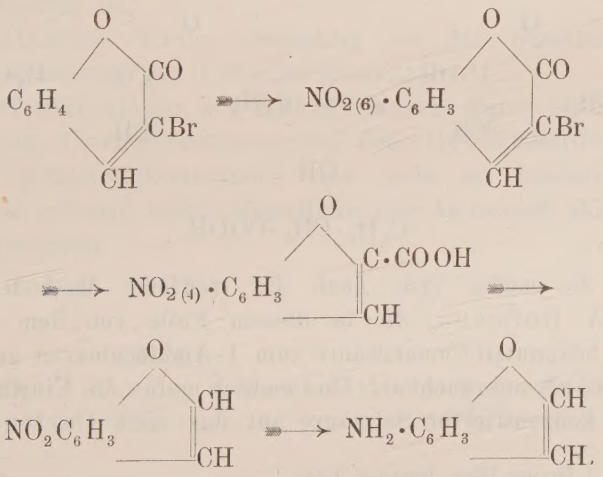
meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551502_0022

Ein im Benzolkern substituiertes Amidocumaron mit freier Amidogruppe, das 4-Amidocumaron, ist zuerst von R. Stoermer und E. A. Struß[1] dargestellt worden, nachdem nur ein von v. Pechmann und Schaal[2] erhaltenes 5-Dimethylamidocumaron bekannt geworden war.

Ein gangbarer Weg zu dem 4-Amidocumaron führte über das durch Nitrieren des 3-Bromcumarins mit rauchender Salpetersäure gewonnene 3-Brom-6-nitrocumarin und die nach bekanntem Vorgang daraus gewonnene Nitrocumarilsäure, deren Mercurosalz bei der Destillation das 4-Nitrocumaron lieferte, das als ein im Benzolkern nitriertes Produkt durch Reduktion mittelst Eisen und Essigsäure leicht in das entsprechende 4-Amidocumaron übergeführt werden konnte.

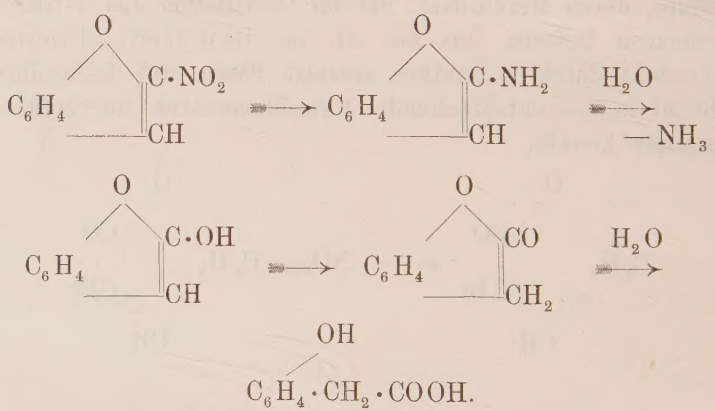


[1] Inaug.-Diss. Rostock 1907.

[2] Ber. 32, 3695 (1899).

Diese Umsetzungen erfolgten glatt und ohne Schwierigkeit.

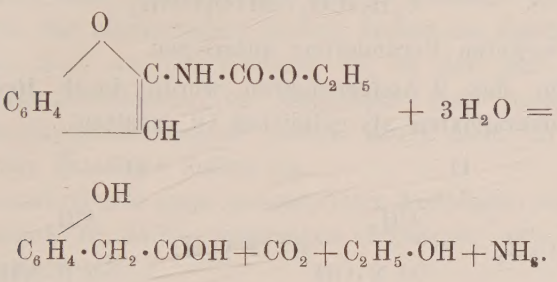
Nach einem im Furankern amidierten Cumaron wurde dagegen mit weniger Glück gefahndet. Die anfangs an eine Reduktion des 1-Nitrocumarons geknüpften Hoffnungen erwiesen sich als trügerisch. Dieses hatte zuerst Richter[1], später Kahlert[2] auf einem anderen Wege, der zu der Erkennung des Produktes von Richter als eines im Furankern nietrierten Cumarons führte, und zwar aus dem 1-Bromcumaron gewonnen. Das erwartete 1-Amidocumaron wurde nicht erhalten. Dagegen konnten Stoermer, Kahlert und Calov[3] nachweisen, daß die Amidogruppe momentan gegen Hydroxyl ausgetauscht wurde und das intermediär entstandene 1-Oxycumaron zur quantitativen Bildung von o-Oxyphenylessigsäure 1 Mol. H_2O aufnahm.



So erwies sich auch die treffliche Methode von A. W. Hofmann, die in diesem Falle von dem Amid der bekannten Cumarilsäure zum 1-Amidocumaron geführt hätte, als unbrauchbar. Und endlich mußte die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das nach Curtius aus

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1898.
[2] Inaug.-Diss. Rostock 1902.
[3] Ber. 35, 1640 (1902); Ber. 34, 770 (1901).

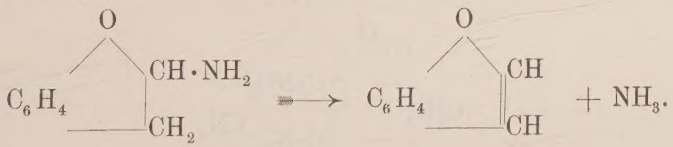
dem Azid der Cumarilsäure hergestellte Cumarylurethan zu weiterer als der gewünschten Umsetzung Anlaß geben. Es fand denn auch nach Stoermer und Calov[1] folgende nach obigem Vorgange nicht überraschende Aufspaltung statt.



Es fand sich also als Endprodukt wieder o-Oxyphenylessigsäure vor. Bei dieser Umsetzung ist wiederum als Zwischenprodukt das 1-Oxycumaron entstanden, das nach Erlenmeyers Regel eine Umsetzung zu dem Lakton der o-Oxyphenylessigsäure erfuhr, das gegen Alkalien unbeständig ist.

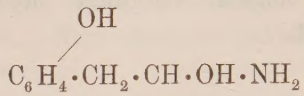
Ähnliches wurde beobachtet bei den Bemühungen zur Darstellung des 1-Amidocumarans.

Wie Stoermer und König[2] fanden, waren die Wege von den Urethylcumaranen und dem Hydrocumarilsäureamid (Cumaranilsäureamid) aus nicht zu beschreiten. Einmal erfolgte unter Abspaltung von Ammoniak Bildung von Cumaron.



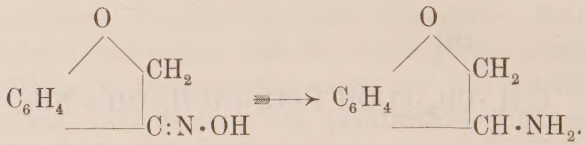
[1] Ber. 34, 770 (1901).
[2] Ber. 39, 492 (1906).

Das andere Mal finden wir den Ring wieder gespalten und die nach Annahme von Stoermer und König zunächst resultierende, äußerst labile Verbindung



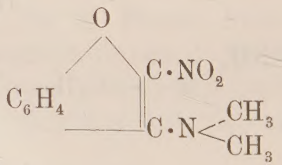
einer weiteren Veränderung unterlegen.

Nur das 2-Aminocumaran wurde durch Reduktion des Cumaranoxims als gelbliches Öl erhalten.



Nachdem es Kahlert gelungen war, das außerordentlich fest gebundene Bromatom des 2-Bromcumarons durch Einführung einer Nitrogruppe in Orthostellung zu lockern, schien damit wenigstens ein Schlüssel zur Gewinnung aller in 1-Stellung nitrierten, in 2-Stellung amidierten Derivate des Cumarons gegeben zu sein.

Vom 1-Nitro-2-Bromcumaron ausgehend gelangte Hugo[1] zum 1-Nitro-2-Piperidocumaron. Die Umsetzung erreichte er mit wasserfreiem Piperidin schon in der Kälte. In gleicher Weise, wenn auch bei den höheren Homologen erst nach einigem Erwärmen, gelang mir die Herstellung der dialkylierten 2-Amidocumarone, die dem 1-Nitro-2-Piperidocumaron analog zusammengesetzt sind, und deren einfachster Vertreter somit durch die Formel



veranschaulicht wird.

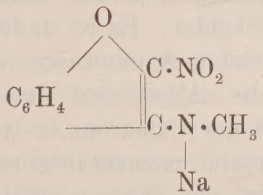
[1] Inaug.-Diss. Rostock 1906.

In ihren Eigenschaften weichen diese Nitrodialkylamidocumarone kaum von dem zuerst bekannt gewordenen Nitropiperidocumaron ab. Ihre basischen Eigenschaften sind durch die benachbarte negative Gruppe stark herabgemindert, was zur Folge hat, daß die halogenwasserstoffsauren Salze durch Wasser zerlegt werden. Mit dem Wachsen der aliphatischen Ketten nimmt die Stärke der Basizität noch um ein Weiteres ab, so daß das Nitrodiisobutylamidocumaron im Gegensatz zum homologen Nitrodimethylamidocumaron schon kaum mehr in konzentrierter Salzsäure löslich ist.

Monoalkylierte resp. monoarylierte Aminbasen wirkten meist schon in 33 % wässerigen Lösungen auf Nitrobromcumaron ein.

Bei näherer Untersuchung der daraus resultierenden Verbindungen konnte nun ein prinzipieller Unterschied gegen die Nitrodialkylamidoderivate festgestellt werden. Die Körper lösten sich in wässerigen Lösungen der Alkalien, was bei letzteren theoretisch unmöglich war und auch nicht beobachtet wurde.

Diese Erscheinung war auf zweierlei Weise zu erklären. Zunächst konnte der Amidowasserstoff der Nitromonoalkylamidocumarone oder der entsprechenden aromatischen Verbindungen, vielleicht unter dem Einfluß der nachbarlichen negativen Nitrogruppe, sauren Charakter angenommen haben, um zu der Bildung von Alkalisalzen Anlaß zu geben. Ein solches Alkalisalz würde dann der Formel



entsprechen.

Nun zeigten aber die Vertreter dieser Körperklasse, soweit sie wenigsten von starken Basen derivierten, wenn

auch schwach, so doch unverkennbar basische Eigenschaften, die in ihrer Löslichkeit in starken konzentrierten Mineralsäuren zum Ausdruck kamen. Wollte man also den wegen ihrer Leichtlöslichkeit und Unbeständigkeit leider nicht gefaßten Salzen die obige Formel zugrunde legen, so müßte man der Amidogruppe der Nitroalkylamidoverbindungen sauren sowohl wie basischen Charakter zuerkennen.

Solche Amidoverbindungen sind nicht unbekannt. Ein einfaches typisches Beispiel dafür ist das Acetanilid. Es bildet mit Halogenwasserstoffsäuren Salze, die infolge der geringen Basizität des Anilids wie meine Salze durch Wasser zerlegt werden. Es bildet ferner bei Einwirkung von Natrium auf die Xylollösung Natriumacetanilid:

$$C_6H_5 \cdot N(Na) \cdot CO \cdot CH_3$$

Diese Formel, die ein echtes Amidosalz ausdrückt, hält neben der tautomeren Form:

$$C_6H_5 \cdot N{=}C(ONa) \cdot CH_3$$

deshalb Stand, weil mit Jodalkylen nach P. Hepp[1] Monoalkylacetanilide entstehen, deren Konstitution sich daraus ergibt, daß aus ihnen Monoalkylaniline gewonnen werden können, was sie von den isomeren Acetylphenylimidoäthern unterscheidet. Es ist dadurch das Vorhandensein sauer reagierenden Amidowasserstoffes gewährleistet.

Nun geben die Alkalisalze der monosubstituierten Nitroamidoderivate des Cumarons in wässerigen Lösungen mit Halogenen versetzt momentan entsprechende Halogenderivate derart, daß ein Wasserstoffatom durch Halogen

[1] Ber. 10, 328.

vertreten ist, was J. Halberkann[1] zuerst beim Nitroanilocumaran resp. dem Nitroanilidocumaron konstatierte. Diese Halogenderivate erwiesen sich als unbeständig.

Halogenierte Amidoderivate mit Halogen am Amidostickstoff sind ebenfalls bekannt. So bildet auch das angeführte Acetanilid, wie Bender[2] fand, mit konzentrierter Chlorkalklösung in überschüssiger Essigsäure das Acetylchloraminobenzol der Formel

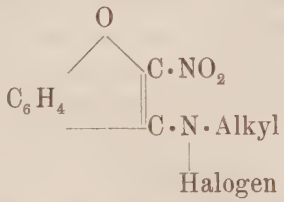
$$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}} \cdot CO \cdot CH_3$$

Ferner stellte E. E. Slosson[3] das Acetylbromaminobenzol her. Er ließ kalte alkalische Hypobromidlösung auf eine gesättigte wässerige Lösung von Acetanilid einwirken, wobei neben etwas p-Bromacetanilid 60—70 % des Phenylbromamids der Essigsäure entstand, eine Bildungsweise, die mit der Fällung der Halogenverbindungen aus den Lösungen der Natriumsalze der monosubstituierten Nitroamidoderivate bei Gegenwart von überschüssigem Alkali fast völlig übereinstimmt. Auch die genannten Halogenderivate des Acetanilids waren keineswegs stabil. Wurden sie z. B. mit konzentrierter Salzsäure behandelt, so erfolgte quantitativ Umlagerung zu den entsprechenden p-Halogenphenylacetamiden. Eine Umsetzung des Natracetanilids mit Jod war nach den Angaben von N. Bunge[4] in Übereinstimmung mit den Befunden bei den Nitromonoalkyl- und den Nitroarylamidoverbindungen auch nicht zu erreichen.

Faßt man nun alle diese Beobachtungen zusammen, so kann man sich der Einsicht nicht erwehren, daß kein

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1908.
[2] Ber. 19, 2272 (1886).
[3] Ber. 28, 3265 (1895).
[4] Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. VII, 117.

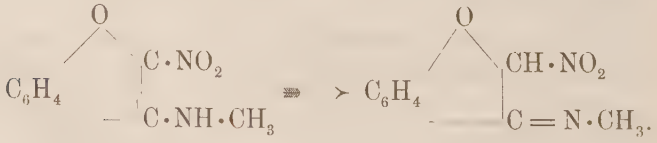
triftiger Grund gegen die Annahme von Nitramonoalkylhalogenamidocumaronen der Formel



beizubringen ist, und daß den Salzen die obige Formel nicht abgesprochen werden kann.

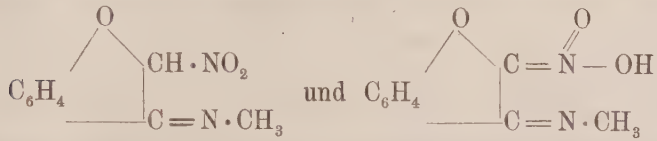
Nun gibt es jedoch noch eine andere Erklärung für die Acidität der Monoalkyl- resp. -arylamidoderivate.

Es ist bekannt, daß primäre und sekundäre Nitroverbindungen mit wässerigen Lösungen der Alkalien Salze zu bilden vermögen. Es sind dies die nach dem Vorschlage von Hantzsch[1] als Pseudosäuren zu bezeichnenden echten Nitrokörper, die nur nach Änderung ihrer Konstitution nitronsaure Salze zu bilden vermögen, und die nach demselben Autor[2] als aci-Nitrokörper zu benennenden echten Nitronsäuren im Sinne Bambergers[3]. Die Bildungsmöglichkeit solcher sekundärer Nitroverbindungen ist hier theoretisch nicht von der Hand zu weisen. Sie setzt die Wanderung des freien Amidowasserstoffes nach dem mit der Nitrogruppe verknüpften benachbarten Kohlenstoffatom voraus, wobei dann nach stattgehabter chinoider Bindung des Amidostickstoffatomes die Bildung substituierter 1-Nitro-2-Imidocumarane erfolgte.



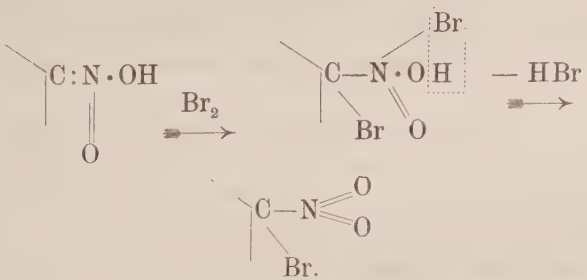
[1] Ber. 32, 577 (1899).
[2] Ber. 38, 998 (1905).
[3] Ber. 35, 3884 (1902).

In diesem Falle könnten dann Pseudosäuren oder aci-Nitrokörper angenommen werden und demgemäß die Formeln:



Geltung haben. Da jedoch die aci-Nitroformen sehr labil sind und sich leicht in die isomeren echten Nitrokörper oder Pseudosäuren umlagern, die vorliegenden Nitrokörper sich aber in jeder Hinsicht sehr stabil erwiesen und selbst nach längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure einen unveränderten Schmelzpunkt zeigten, so wird ihnen nur die erste Formel anzuweisen sein, wenn man überhaupt den Nitroimidocumaranen vor den Nitroamidocumaronen den Vorzug gibt.

Für die ersteren läßt aber ebensogut die glatte Umsetzung der Alkalisalze mit Halogenen entscheiden. In den bereits bekannten, nach der Methode von Tscherniak[1], die meiner Darstellungsweise der Halogenderivate sehr nahe kommt, indem sie die Alkalilösungen der Nitroverbindungen in die berechnete Menge Brom träufeln läßt, aus den Salzen der primären und sekundären Nitrokörper gewonnenen Nitrohalogenverbindungen ist das Halogen direkt am Kohlenstoffatom gebunden; ihre Entstehung wird sehr einfach durch Anlagerung von 2 Atomen Brom resp. Chlor und darauf folgende Abspaltung von Halogenwasserstoff erklärt.



Diese Reaktion erfolgt sehr glatt und schnell.

[1] Ber. 7, 918 (1874).

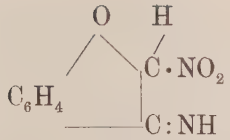
In den Halogennitroverbindungen ist das Halogenatom meist leicht beweglich. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit sind z. B. aus den Bromnitroparaffinen Dinitroparaffine dargestellt worden[1]. In den von mir dargestellten Halogenderivaten habe ich eine derartige Ersetzbarkeit nicht nachweisen können, und in den, wenn die Annahme von Nitroimidocumaranen zutreffend ist, damit verwandten, freilich beständigeren Halogennitroacetalen hat nach Erfahrungen Halberkanns sich das Halogenatom ohne Sprengung des Furanringes überhaupt nicht ersetzbar gezeigt. Speziell Versuche mit Silbernitrit verliefen ganz ohne einen Erfolg.

Lagen in den Alkalisalzen der Nitromonoalkylamidoderivate solche von aci-Nitroverbindungen vor, dann waren die von Konowalow[2] und Hantzsch[3] beschriebenen charakteristischen Farbreaktionen mit wässerigem Eisenchlorid resp. Acetylchlorid zu erwarten, was sich nicht bewahrheitete. Eine ätherische Anschüttelung gab weder eine Rot- noch eine Blaufärbung, so daß ein gültiger Nachweis von aci-Nitrokörpern nicht erbracht werden konnte. Ob und inwieweit die dem benachbarten Kohlenstoffatom anhaftende Imidogruppe die erwarteten Reaktionen beeinflußte, war natürlich nicht festzustellen. Jedenfalls ist das Ausbleiben der beiden Reaktionen geeignet, Zweifel in die Konstitution als Isonitrokörper zu setzen; doch hat die Nichtalkylierbarkeit des sonst so leicht durch Alkyl ersetzbaren freien Amidowasserstoffs mich für die 1-Nitro-2-monoalkylimidocumarane entscheiden lassen.

An die Nitromonoalkylimidocumarane schließt sich in seinem Verhalten das 1-Nitro-2-imidocumaran an.

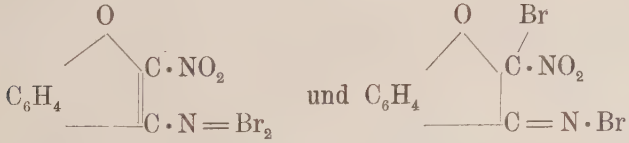
---

[1] Ter Meer. Ann. 181, 1.
[2] Ber. 28, 1851 (1895).
[3] Ber. 29, 2252 (1896).



Es ist in Alkalien gleichfalls löslich und bringt aus diesen Lösungen feine farblose Nadeln zur Ausscheidung. Infolge seiner Leichtlöslichkeit und Unbeständigkeit war indessen auch dieses Salz nicht rein zu gewinnen. Es scheint, als ob in ihm zwei Wasserstoffatome durch Natrium vertreten sind. Denn auf Zusatz von Bromwasser zu der wässerigen Lösung des Natriumsalzes fiel wieder ein Bromkörper aus, bei dessen näherer Untersuchung es sich zeigte, daß zwei Wasserstoffatome durch Brom vertreten waren. Diese Tatsache ließ nicht allein auf die Konstitution der Alkalisalze, sondern auch auf die der freien Nitroamidoverbindung Rückschlüsse ziehen. Da nicht anzunehmen war, daß eines der beiden Bromatome in den Benzolkern eingetreten sei, da doch die monoalkylierten Nitroamidoderivate in gleicher Weise mit Halogenen behandelt worden waren, ohne Brom oder Chlor in den Benzolkern aufzunehmen, so blieben für den Bau des erhaltenen Bromderivates nur zwei Möglichkeiten.

Entweder war ein zweifach bromiertes Amidocumaron entstanden oder es handelte sich um ein 1-Bromnitro-2-Bromylimidocumaran, welche beiden Verbindungen durch die Formeln



wiedergegeben werden.

Der ersten Formel würde ein gleichgebautes Alkalisalz entsprechen, während dem zweiten Bromderivat ein doppeltes Salz eines aci-Nitrokörpers und einer Imidoverbindung entsprechen würde.

Nun ist es zwar bekannt, daß die freie Amidogruppe unter dem Einfluß benachbarter Gruppen sauren Charakters selbst saure Eigenschaften anzunehmen und so Salze zu bilden vermag, die den Imidosalzen zweibasischer Säuren zu vergleichen sind, doch ist bei solchen Salzbildungen der Austausch nur eines Wasserstoffatomes durch Metalle, wie Natrium oder Silber, beobachtet worden. Sollen also den beiden Bromatomen zwei Natriumatome entsprechen, was leider auf analytischem Wege nicht nachzuweisen war, so ist man genötigt, der zweiten Formel den Vorzug zu geben. Da nun sowohl das Alkalisalz eines aci-Nitrokörpers, wie auch dasjenige einer Imidoverbindung mit saurem Imidowasserstoff leicht mit Halogen unter Bildung eines Halogenderivates reagiert — es ist nur an die erwähnte einfache Methode von Tscherniak und die leichte Fällung des Bromylphtalimides aus der wässerigen Lösung des Phtalimidnatriums durch Brom zu erinnern —, so ist auch die glatte Bildung einer Verbindung von obiger Formel sehr leicht einzusehen.

In dem durch Einwirkung von absolutem Ammoniak auf Nitrobromcumaron erhaltenen Produkt dürfte dann auch nicht das erstrebte 1-Nitro-2-Amidocumaron, sondern ein den Abkömmlingen der primären Basen entsprechendes 1-Nitro-2-Imidocumaran vorliegen.

Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, daß es mir nicht gelingen wollte, eine Alkylierung der Substanz bis zum 1-Nitro-2-Dimethylamidocumaron oder der analogen Aethylverbindung durchzusetzen. Dagegen ließ sich der Körper durch vorsichtiges Erwärmen mit Dimethylsulfat sehr wohl in das Nitromethylimidocumaran überführen. Diese Erfahrung deckt sich mit der Tatsache, daß auch das 1-Nitro-2-Aethylimidocumaran durch Einwirkung von Aethyljodid im Rohr selbst bei höheren Temperaturen nicht in das 1-Nitro-2-Diäthylamidocumaron verwandelt werden konnte. Da anfangs infolge weitgreifender Verschmierung der Substanz die Darstellung

des Nitrodiäthylamidocumarons aus Nitrobromcumaron Schwierigkeiten machte, suchte ich auf dem Wege der Alkylierung des Monoderivates mein Ziel zu erreichen und variierte die Versuchsbedingungen in mancherlei Art. Dennoch wurde das Nitrodiäthylamidocumaron auf diese Weise nicht gefaßt.

Die Nitrodialkylamidoverbindungen erwiesen sich auch, in Übereinstimmung mit den verschiedenen Formeln, als viel labiler im Vergleich mit den Derivaten der primären Aminbasen und dem des Ammoniaks. Sie sind gegen alkoholische Kalilauge unbeständig und erfahren auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure eine weitgehende Veränderung. Über beide Umsetzungen wird weiter unten berichtet werden.

Die Nitroalkylimidocumarane und die nicht alkylierte Imidoverbindung lieferten, dem Einfluß einer größeren Menge Phenylhydrazin ausgesetzt, in derselben Weise wie das Nitroäthoxycumaron und das Nitrodiäthoxycumaran das Cumarandionphenylosazon.

Hugo[1], der letzteres zuerst aus dem Nitrodiäthoxycumaran bei Gegenwart von Essigsäure darstellte, erhielt als Nebenprodukt einen bei 173° schmelzenden Körper, den er nicht näher untersuchte.

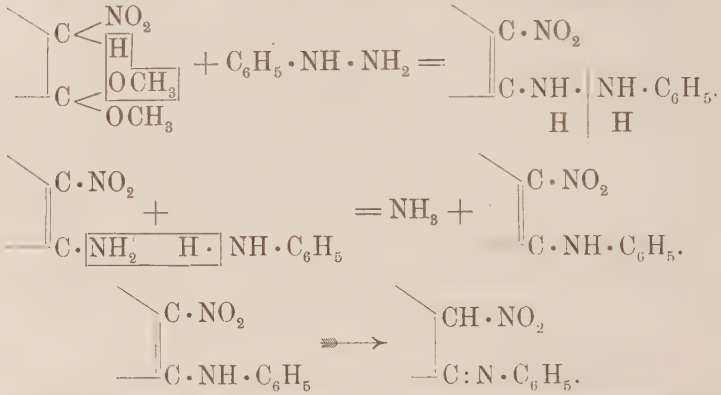
Halberkann[2], der später dieses Nebenprodukt planmäßig gewann und einer eingehenderen Untersuchung unterzog, konnte feststellen, daß sich das Nitroanilocumaran gebildet haben mußte, und wies nach, daß zu seiner Entstehung aus dem Nitrodiäthoxycumaran und dem Nitroäthoxycumaron mit Phenylhydrazin unter allen Umständen die Gegenwart von schwachen Säuren erforderlich war.

Halberkann nahm nun zur Erklärung des höchst merkwürdigen Vorganges an, daß zunächst das entsprechende Hydrazin gebildet wurde, dieses dann gespalten und die Amidogruppe des intermediär entstandenen Nitroamido-

[1] loc. cit. S. 8.
[2] loc. cit. S. 11.

cumarons von dem bei höheren Temperaturen stärkeren Anilin verdrängt wurde.

Er erklärte somit die Reaktion folgendermaßen:



Danach beruhte die Reaktion auf einer reduzierenden Wirkung eines zweiten Moleküles Phenylhydrazin.

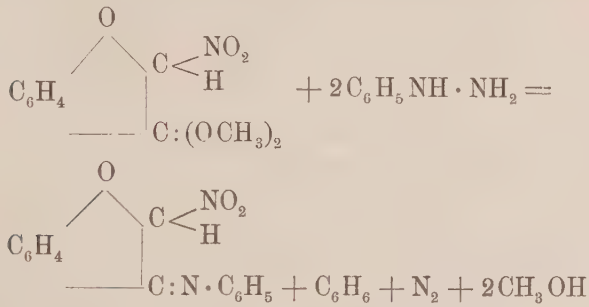
War diese Erklärungsweise zutreffend, dann mußte das von mir hergestellte Nitroamidocumaron oder das isomere Nitroimidocumaran, das jedenfalls der von Halberkann erzielten Nitroanilidoverbindung analog gebaut war, entweder direkt mit einer größeren Menge Anilins oder mit Anilin im Beisein eines größeren Überschusses einer schwachen Säure erhitzt, das obige Nitroanilidoderivat ergeben.

Ich habe darum zunächst das Nitroimidocumaran $1^1/_2$ Stunden lang mit einem größeren Überschuß an Anilin auf 125°, der Temperatur, die bei der Darstellung des Nitroanilocumarans aus dem Nitromethoxycumaron und dem Nitrodimethoxycumaran Anwendung gefunden hatte, erhitzt. Nach Verkochen des erkalteten Substanzgemenges mit verdünnter Salzsäure wurde jedoch die Menge angewandten Nitroimidocumarans restlos zurückgewonnen.

Erwärmte ich dagegen das Nitroimidocumaran mit Anilin bei Gegenwart von konzentrierter Essigsäure, so trat sehr bald eine Umsetzung ein, und es wurde aus

dem Reaktionsgemisch mit Wasser eine orangefarbige Substanz gefällt, die bei 173°, dem Schmelzpunkt des Nitroanilocumarans, schmolz.

Die Annahme Halberkanns fand also ihre Bestätigung, und wird die folgende Formulierung, die auch theoretisch die einzelnen Phasen nicht erklärt,



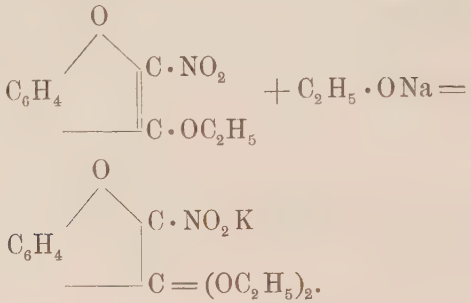
hinfällig.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß man auf obige Weise auch von allen alkylierten Derivaten des Nitroimidocumarans oder des Nitroamidocumarons über das Hydrazin zum Nitroanilocumaran gelangen kann. Doch wurden Versuche in dieser Richtung nicht angestellt.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Nitrodialkylamidocumarone wesentlich unbeständiger sind als die Monoalkylderivate, die sich gegen konzentrierte Salzsäure sowohl wie gegen alkoholisches Kali außerordentlich beständig zeigten. So wurde z. B. Nitromethylimidocumaran eine viertel Stunde lang mit rauchender Salzsäure gekocht und darauf mit Wasser unverändert aus der heißen sauren Lösung gefällt. Desgleichen gab eine alkoholische Lösung von Kalihydrat, in welcher die gleiche Substanz eine halbe Stunde lang gekocht wurde, nach Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Säure ein unverändertes Produkt zurück.

Die Nitrodialkylamidocumarone wurden dagegen von Salzsäure nach längerem Kochen, von alkoholischer Kalilauge momentan angegriffen.

Hugo erhielt durch Anlagerung von Natriumäthylat an das Nitroäthoxycumaron das Natriumsalz des 1-aci-Nitro-2-Diäthoxycumarans.

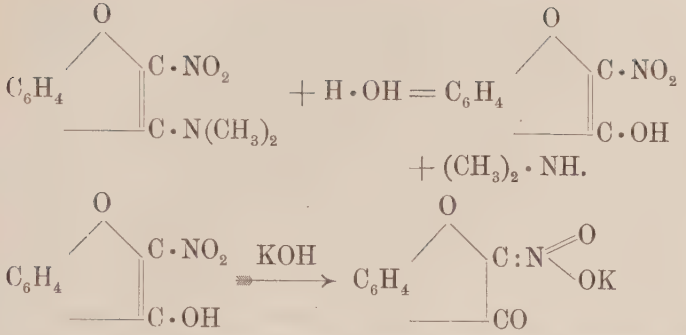


Bei Betrachtung dieses Additionsvorganges schien es nicht ausgeschlossen zu sein, daß die dem Nitroäthoxycumaron analog gebauten Nitrodialkylamidocumarone auch ihrerseits Natriumäthylat zur Bildung von Natriumsalzen der 1-aci-Nitro-2-Dialkylamidoäthoxycumarane anzulagern im Stande waren. Diese Erwartung bestätigte sich indessen nicht. Der Vereinigung einer kalten gesättigten Lösung des Nitrodiisobutylamidocumarons mit Natriumäthylat folgte keine sichtbare Ausscheidung schwerlöslichen Salzes. Auch eine durch Addition von Aethylat bedingte Selbsterwärmung der Lösung wurde nicht wahrgenommen. Nach Wärmezufuhr von außen trat aber dann eine ganz unerwartete Umsetzung ein.

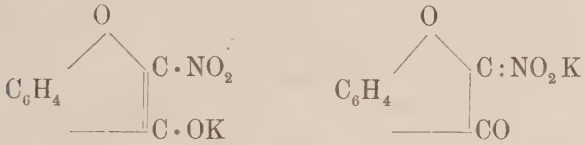
Es schied sich nach wenigen Minuten fast augenblicklich ein in Alkohol unlösliches zitronengelbes Natriumsalz aus.

Die Untersuchung dieses Salzes, das sich nicht umkristallisieren ließ und deshalb anfangs mit anorganischen Beimengungen stets verunreinigt gewonnen wurde, ergab, daß es das Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons war.

Die alkoholische Kalilauge hatte also eine hydrolytische Wirkung übernommen und zur Abspaltung des Dialkylamidorestes geführt.



Nach den Ergebnissen der Analysen kamen zwei Formeln für das Salz in Betracht.



Da nun aber die Konowalowsche Reaktion mit Eisenchloridlösung in wunderschöner Weise eintrat und deutlich für das Salz eines aci-Nitrokörpers sprach, so wurde die erste Formel hinfällig.

Diese Tatsache ließ dann einen interessanten Schluß zu.

Fand unter Verschiebung der Doppelbindung Wanderung des Hydroxylwasserstoffes zur Nitrogruppe statt, dann mußte die Nitrogruppe stärker saure Eigenschaften haben als ein etwa in 2-Stellung befindliches Hydroxyl.

Es sind jedoch nach Hantzsch die aci-Nitrokörper sehr schwache Säuren, da ihre Salze der Hydrolyse unterworfen sind. Ausnahmen bilden nach ihm nur[1] das Phenylisonitromethan, das etwa die Stärke der Essigsäure besitzt und dessen Salze also nicht alkalisch reagieren, das Isonitroacetophenon, das etwa der Benzoësäure an Stärke gleichkommt, und das Dinitroäthan, welches der Ameisensäure an Stärke wenig nachsteht.

[1] Ber. 29, 2260 (1896). Ber. 32, 612 (1899).

Muß man nun zwar wegen der fast neutralen Reaktion seiner Alkalisalzlösungen und der Erfahrung gemäß, daß die Nitroverbindung aus der Suspension des Kaliumsalzes in Benzol durch trockene Oxalsäure nicht freizumachen war, schließen, daß das aci-Nitrocumaranon eine verhältnismäßig starke Nitronsäure ist, so wird man doch dem Hydroxyl des 2-Oxycumarons kaum einen phenolartigen Charakter zuschreiben können. Damit in Einklang steht die Beobachtung, daß auch das Hydroxyl des Leukooxindigos, über welchen unten berichtet werden wird, wässerigen Alkalien gegenüber sich vollkommen indifferent zeigte.

Die obige Zersetzung der Nitrodialkylamidocumarone durch alkoholisches Kali läßt nicht so sehr wundernehmen, wenn man fast analoge Reaktionen aus der aromatischen Reihe zum Vergleich heranzieht.

Die p-Nitrosoverbindungen der sekundären und tertiären aromatischen Amine spalten sich beim Erhitzen mit Natronlauge, wie bekannt, in Nitrosophenolnatrium und Alkylamine.

$$NO_{(4)} \cdot C_6H_{4(1)} \cdot N(CH_3)_2 + NaOH = NO_{(4)} \cdot C_6H_{4(1)}ONa + NH(CH_3)_2.$$

Daß dieser Vorgang sogar zur Darstellung sekundärer aliphatischer Amine Verwendung findet, ist bekannt.

Noch näher kommt der oben beschriebenen Reaktion der Nitrodialkylamidocumarone die der Zersetzung der Nitrosoverbindungen entsprechende Aufspaltung der Dinitrodialkylaniline durch Kalilauge[1].

Hantzsch hat auf Grund zahlreicher Untersuchungen den Satz aufgestellt[2], daß die Isonitrokörper sich hinsichtlich ihrer Stärke in derselben Reihenfolge ordnen, wie hinsichtlich ihrer Stabilität, daß also die labilsten Isonitrokörper zugleich die schwächsten, die stabilsten die stärksten Säuren seien.

[1] Ann. 222, 119.
[2] Ber. 32, 612 (1899).

Gelänge es nun, aus dem Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons die Nitroverbindung freizumachen, so würde man, da das Verhalten des Kaliumsalzes gegen Oxalsäure und in wässeriger Lösung gegen Lackmus auf eine stärkere Säure zu deuten scheint, wohl zu den beiden Isomeren, dem aci-Nitrokörper und dem isomeren echten Nitrocumaranon gelangen.

Die Abscheidung solcher aci-Nitrokörper aus ihren Salzen geschah meist durch die äquivalente Menge Säure, doch erwies sich diese Methode bei der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Nitrocumaranons als unanwendbar, da geringe Mengen wässeriger Säuren genügten, um unter Abspaltung von Stickoxyden eine sogleich zu behandelnde weitgreifende Veränderung des Nitrocumaranons hervorzurufen. So wurde die freie Nitroverbindung nicht gefaßt.

Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes in Wasser mit wenigen Tropfen verdünnter Essigsäure, so erfolgt nach wenigen Sekunden, wie gesagt, unter Entwickelung von Stickoxyden, urplötzlich die Abscheidung eines feinverteilten kanariengelben Niederschlages. Diese so ausgeschiedene Verbindung erwies sich als identisch mit einer von Hugo aus dem Nitroäthoxycumaron gewonnenen Verbindung, die völlig frei von Stickstoff war. Die Nitrogruppe war also auch hier quantitativ ausgetreten.

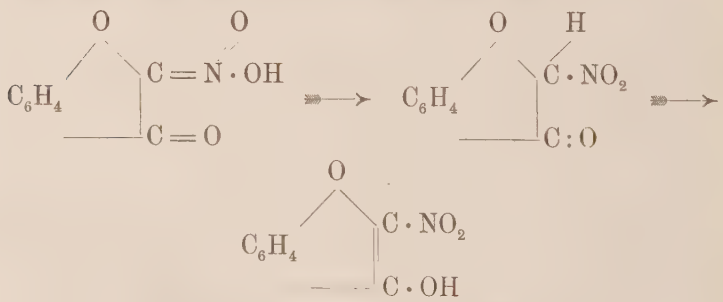
Solche Unbeständigkeit von aci-Nitrokörpern, die den schlanken Verlust der Nitrogruppe zur Folge hat, Säuren gegenüber ist zu verschiedenen Malen beobachtet worden. Hantzsch faßt in einer größeren Arbeit über die aci-Nitroverbindungen[1] diese Beobachtungen folgendermaßen zusammen.

„Während sich die freien Isonitrokörper, aus ihren Salzen durch ein Äquivalent Säure in Freiheit gesetzt, meist glatt zurückisomerisieren, werden sie in saurer Lösung, d. i. beim Übersäuern ihrer Alkalisalze, mehr oder minder leicht und weitgehend zersetzt. Dabei tritt als Spaltstück

[1] Ber. 32, 613 (1899).

regelmäßig salpeterige Säure, primär vielleicht untersalpeterige Säure bezw. Stickoxydul, selten Hydroxylamin auf, während andererseits entweder Aldehyd, wie beim Phenylisonitromethan, oder die entsprechende Säure, wie beim p-Nitrophenylisonitromethan, mitunter wohl auch beide gefunden werden. — Bei Anwendung verdünnter Säuren hätte man dann eine Oxydation von untersalpeteriger Säure zu salpeteriger Säure anzunehmen, wie sie von Hantzsch und Kaufmann tatsächlich unter denselben Bedingungen beobachtet ist."

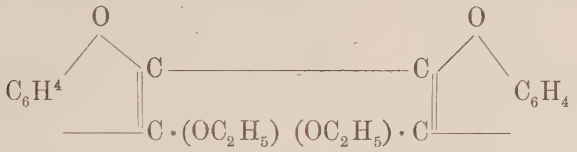
Beim aci-Nitrocumaranon wird also die Abscheidung der Nitrogruppe schon durch die äquivalente Menge oder geringere Mengen Säure hervorgerufen, indem das ausgeschiedene aci-Nitrocumaranon momentan durch die noch nicht neutralisierten Anteile der Säure weiter zersetzt wird. Die Ausscheidung des von Stickstoff freien Körpers erfordert, wie erwähnt, gewisse Zeit, erfolgt dann aber momentan und der Menge der angewandten Säure entsprechend quantitativ. Vielleicht hat erst eine Umlagerung des aci-Nitrokörpers in das Isomere zu geschehen, wobei eine gewisse Spannung zu überwinden ist.



Die entweichenden nitrosen Dämpfe wurden durch den Geruch wahrgenommen und die Anwesenheit von salpeteriger oder Salpetersäure in dem wässerigen Filtrat durch intensive Blaufärbung desselben mit Diphenylaminschwefelsäure nachgewiesen.

Hugo hatte die gelbe Verbindung, die in den gebräuchlicheren organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich ist und bei 276° unter Zersetzung schmilzt, aus dem Nitroäthoxycumaron durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure gewonnen. Es war ihm bereits gelungen, nachzuweisen, daß die Substanz völlig frei von Stickstoff war, und durch Bestimmung des Molekulargewichtes, die freilich durch die große Schwerlöslichkeit des Objektes sehr erschwert wurde und wenig genaue Resultate ergab, zu ermitteln, daß die Verbindung bimolekular war. Es war also nach Verlust der Nitrogruppe eine Verschmelzung von zwei Molekülen eingetreten.

Hugo glaubte nun auf Grund seiner Analyse annehmen zu müssen, daß er das Diäthylderivat des Leukooxindigos vor sich habe.



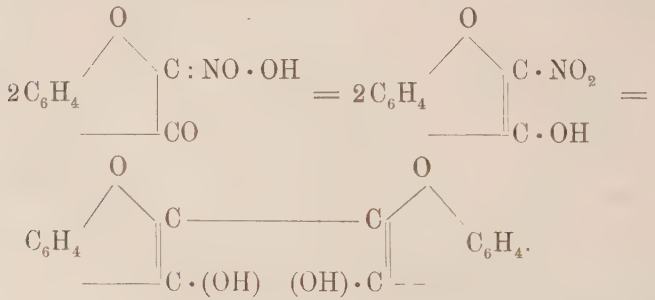
Mit dieser Vermutung in Einklang stand die Unlöslichkeit des gelbgefärbten Körpers in wässeriger Natronlauge, während man doch vom Leukooxindigo selber annehmen konnte, daß er in Natronlauge löslich und farblos sei.

Hugo erhielt durch Kochen seiner Substanz in Eisessig und Salzsäure einen mit intensiverer Farbe in Alkali löslichen Farbstoff, der als der zuerst von Friedländer und Neudörfer[1] durch Oxydation des Cumaranons erhaltene Sauerstoffindigo anzusprechen war. Er nahm demgemäß an, daß die Einwirkung der Salzsäure zunächst zur Verseifung der Oxäthylgruppe geführt hatte und dann die freie Leukoverbindung analog dem Indigweiß der momentanen Oxydation zum Oxindigo durch den Luftsauerstoff

[1] Ber. 30, 1082.

unterlegen war. Das war ein Irrtum. Bereits durch die Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure, die bei geringem Wassergehalt schon eine ebenso stark verseifende Wirkung auf die Oxäthylgruppe ausüben mußte wie die Salzsäure, war eine Abspaltung des Oxäthylrestes erfolgt. Wahrscheinlich war sogar diese Abspaltung eher erfolgt als die der Nitrogruppe und das, wie wir sahen, gegen Säuren unbeständige Nitrooxycumaron oder sein Isomeres, das Nitrocumaranon, hatte wieder augenblicklich die Nitrogruppe von sich gegeben.

Daß in der Tat der hochschmelzenden Verbindung die Aethoxygruppen fehlten, ergab ja schon die Identität mit meinem aus dem Salz des aci-Nitrocumaranons gewonnenen Produkt. Der Vorgang der Umgestaltung kann ja nur folgender sein.



Doch fanden sich noch zwei weitere Stützpunkte für diese Annahme.

Ich habe bereits hervorgehoben, daß sich die Nitrodialkylamidocumarone sowie das Nitropiperidocumaron im ausgesprochenen Gegensatz zu den monosubstituierten Amidoderivaten bei längerem Einfluß von konzentrierter Salzsäure spaltbar zeigten. Es wurde aus den braunen Schmieren in geringer Ausbeute ein bei 276° schmelzendes kanariengelbes Produkt herausgearbeitet, das sich mit dem Hugoschen Körper völlig deckte.

Als später Halberkann die Aufspaltung des Bromnitrodimethoxycumarans mit alkoholischer Kalilauge

vornahm, fand er neben o-Oxybenzoylameisensäure und Salicylsäure, den bekannten Spaltungsstücken, eine bei 276° schmelzende Verbindung, deren Identität mit dem Hugoschen Präparate er durch Mischprobe festlegen konnte.

Diese Bildungsweisen waren geeignet, die Annahme des freien Leukooxindigos zu stützen. In der Tat stimmte auch meine Analyse sehr gut darauf. Verwundern mußte nur die intensiv gelbe Farbe des Produktes und seine Unlöslichkeit in Natronlauge. Um die Bedenken wegen der Farbe zu zerstreuen, kann man anführen, daß Gabriel und Colman[1] bei der Leukoverbindung des Carbindigos ein gleiches Gelb konstatierten, während dem berechtigten Einwand der Unlöslichkeit in wässerigen Alkalien die glatte Löslichkeit in alkoholischer Kalilauge entgegengesetzt werden kann.

Weniger erklärlich erscheint die Beobachtung, daß das Hydroxyl im Leukooxindigo auch bei Gegenwart von Zinkchlorid sich mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren ließ. Freilich ist hier einzuwenden, daß ein Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wegen weitgehender Verschmierung des Reaktionsproduktes nicht lange fortgesetzt werden durfte.

Vor allen Dingen maßgebend für die Beurteilung der hochschmelzenden Verbindung war die leichte Oxydierbarkeit. Sie erhärtet die Annahme eines Analogons des Indigweißes in hohem Maße. Wenn dieselbe auch nicht, wie bei der genannten Verbindung, ohne weiteres durch Luftsauerstoff vor sich ging, so war sie doch mit Eisenchlorid in Eisessig — Hugo, der eine Oxydation seiner Substanz schon durch atmosphärischen Sauerstoff beobachtet haben will, dürfte eisenchloridhaltige Salzsäure angewendet haben — sowie mit Fehlings Lösung leicht zu erreichen. Leider gelang es mir trotz zähen Bemühens nicht, das

[1] Ber. 33, 997 (1900).

Oxydationsprodukt rein zu erhalten, um seine Identität mit dem von Friedländer und Neudörfer aus dem Cumaranon erhaltenen Biscumaranindigo[1], dessen Reingewinnung ich wohl in Übereinstimmung mit Friedländer selbst mit gleichem negativen Resultat verfolgte, zu konstatieren. Die Identität der beiden Farbstoffe wurde jedoch durch Beobachtung der Absorptionsspektren ihrer Alkalisalzlösungen mit ziemlicher Sicherheit festgestellt. Das Oxydationsprodukt des Leukooxindigos ist wie das des Cumaranons in Alkalien zu einem intensiv gefärbten roten Farbstoff löslich und bringt unter den geeigneten Bedingungen ein blaumetallisch glänzendes Alkalisalz zur Ausscheidung, oft in schönen langen Nadeln. Nur ist seine Entstehung aus dem Oxindigo nicht recht verständlich. Die Salzlösungen beider Farbstoffe sind in starker Verdünnung unbeständig und erblassen nach kurzer Zeit.

Eine Reduktion des unreinen Oxindigos wollte mir nicht gelingen. Während ich die Leukoverbindung vergeblich zu fassen suchte, zeigten die Reaktionslösungen durch deutliche Blaufärbung mit Eisenchlorid an, daß Sprengung im Furankern stattgehabt haben mußte.

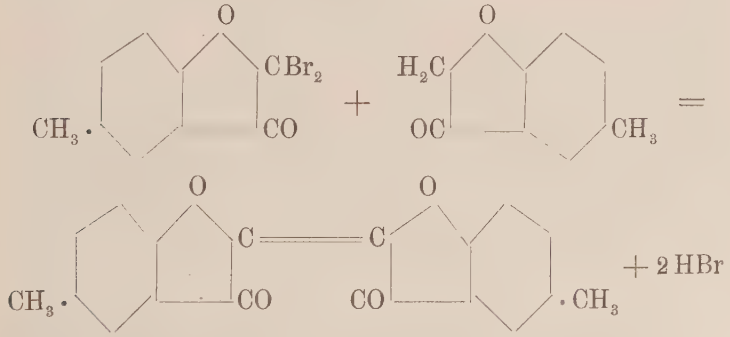
Vor kurzem haben K. Fries und G. Finck[2] eine Arbeit veröffentlicht über „Sauerstoffisologe homologer Indirubine". Unter anderem die Oxydationsversuche Friedländers am Cumaranon wieder aufnehmend, gelangten sie vom 4-Methyl-2-cumaranon zu einem gelbgefärbten Produkt, das in besserer Ausbeute auch aus dem 2-Oxy-5-Methyl-ω-chloracetophenon mit Natriumäthylat gewonnen wurde. Dieses Produkt hatte die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_4$. Es schmolz bei 215° unter Zusetzungserscheinungen, wurde aus Benzol in kleinen gelben Nädelchen erhalten und war in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, Charakteristika, welche nicht wenig an die

[1] Friedländer, Ber. 41, 773 (1908).
[2] Ber. 42, 84 (1908).

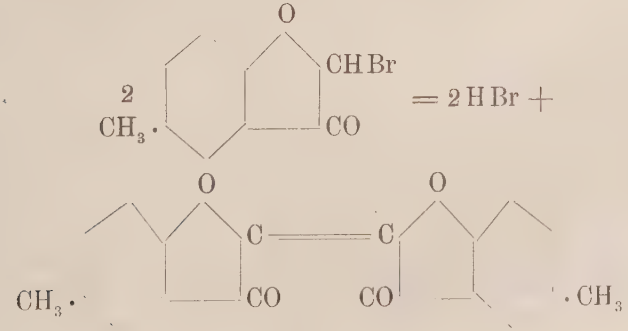
Eigenschaften des Leukooxindigos anklingen. Seine Entstehung sollte nach folgender Gleichung vorgegangen sein:

$$2\,C_9H_8O_2 + O = C_{18}H_{14}O_4 + H_2O.$$

Fries und Finck haben die Konstitution dieser Verbindung nicht ermitteln können, doch scheint gerade eine partielle Oxydation zum 4-Dimethylleukooxindigo nicht ausgeschlossen, worüber sich Fries und Finck indessen nicht ausgesprochen haben. Denn bei weiterer Oxydation in essigsaurer Lösung erhielten sie, wie ich vermutlich aus dem Leukooxindigo den Oxindigo bekam, eine Verbindung, deren Zusammensetzung der des Bis[methylcumaran]indigos entsprach. Derselbe wurde auch durch Einwirkung von 1·1·-Dibrom-4-methylcumaranon auf 4-Methylcumaranon nach der Gleichung



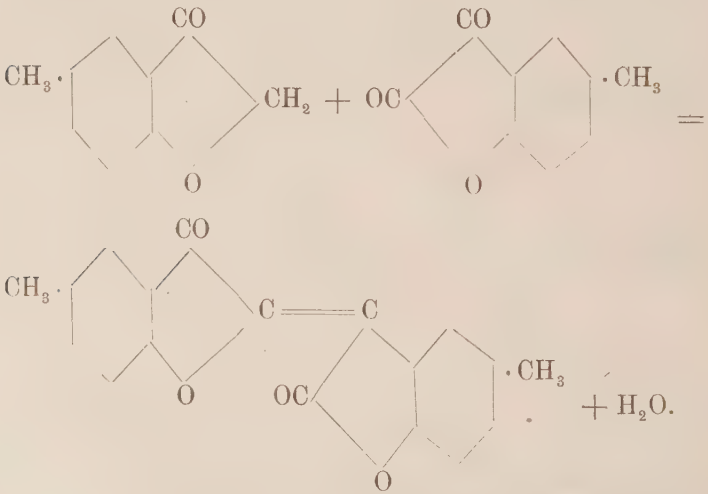
und analog dem Bisthionaphthenindigo durch Erhitzen des Monobrom-4-methylcumaranon



erhalten, mußte hiernach also zweifellos die symmetrische Formel eines Indigoisologen besitzen.

Nun machte jedoch Fries die Erfahrung, daß er durch Kondensation des 4-Methylcumaranons mit der unter den obwaltenden Verhältnissen als Lakton reagierenden 5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure dieselbe Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ erhielt, und zwar weitaus glatter, als auf irgend einem der anderen Wege.

Analog der Kondensation des Isatins mit Indoxyl zum Indirubin konnte die Reaktion nur in folgender Weise verlaufen:



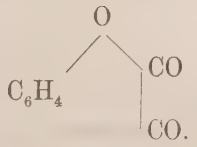
Damit in Einklang stand auch das Ergebnis der Kondensation von 4-Methylcumaranon mit 5-Methyldiketocumaran einerseits und des 5-Methylcumaranon mit dem 4-Methyldiketocumaran. Sie zeitigte zwei Verbindungen, was bei der symmetrischen Form des Biscumaranindigos unmöglich war. Darum entschied sich Fries schließlich für die letztere asymmetrische Form eines Sauerstoffisologen des Indirubins.

Eine derartige Formel würde zwar die Alkalilöslichkeit des Farbstoffes aus Cumaranon und der hochschmelzenden Verbindung sehr hübsch erklären, läge doch in

der einen Hälfte einer solchen Verbindung das Lakton einer γ-Oxykarbonsäure vor, welches durch Alkalien unter Salzbildung gespalten, durch Säuren dann wieder geschlossen würde. So fand denn auch Fries bei seinem 1·2-Bis-[4-methylcumaran]indigo Spaltbarkeit durch alkoholisches Kali zu einem Monokaliumsalz, während er auf Zusatz von Säuren neben einer wasserlöslichen, als eine Säure anzusprechenden Substanz teilweise Rückbildung der indigoiden Verbindung erreichte. Das Friessche Salz zeichnete sich ebenfalls durch Metallglanz aus. Die Schmieren, welche ich aus dem Salz des Farbstoffes aus Cumaranon und der bei 276° schmelzenden Verbindung erhielt, setzte sich deutlich aus zwei Komponenten zusammen. Das könnte so gedeutet werden, daß auch hier Lakton neben freier Säure vorlag.

Nun haben wir aber gesehen, daß die Fällung des gelben Körpers aus der Kalisalzlösung des aci-Nitrocumaranons nach einer nur kurzen Zeit momentan geschah. Das zwingt ganz unumgänglich anzunehmen, daß die Vereinigung der Moleküle an denselben Kohlenstoffatomen geschah, an denen die Nitrogruppen sich befanden. Es läßt sich darum trotz der obigen Erfahrungen von Fries die Annahme einer symmetrischen Formel der Indigoisologen für die von mir als Leukooxindigo angesprochene Verbindung und ihr Oxydationsprodukt sehr wohl aufrecht erhalten.

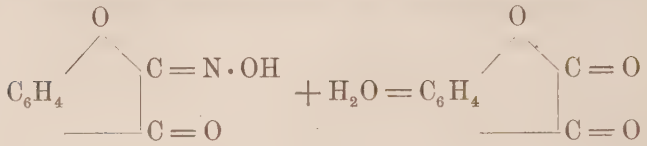
Durch Oxydation des Leukooxindigos mit Chromsäure in Eisessiglösung gelangt man zu dem Lakton der o-Oxybenzoylameisensäure, dem Cumarandion, dem Sauerstoffisologen des Isatins

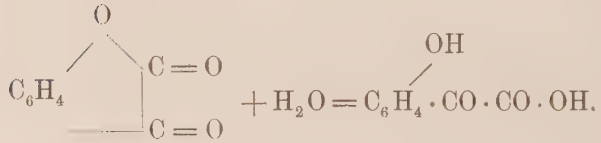


Seine Darstellung war auf anderem Wege nicht möglich gewesen. Stoermer und Kahlert[1]) fanden zwar,

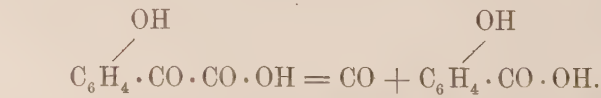
[1]) Ber. 35, 1642.

daß das Isonitrosocumaranon, welches sie durch eine eigenartige, leicht von statten gehende Umlagerung mit Natriumalkoholat aus dem 1-Nitrocumaron erhielten, beim Kochen mit verdünnten Säuren, wie zu erwarten war, glatt Hydroxylamin abspaltete. Das Ketocumaranon konnte aber nicht gefaßt werden, denn unter dem Einfluß der wässerigen Säure, nicht, was ich mit Sicherheit nachweisen konnte, unter dem Einfluß des Wassers allein, war eine quantitative Spaltung des Laktons zu o-Oxybenzoylameisensäure vor sich gegangen.





Stoermer und Kahlert versuchten dann auf dem Wege der Destillation der Säure Laktonbildung zu erreichen. Dabei stellte sich aber, die Erfahrungen von Schad[1] bestätigend heraus, daß Spaltung zu Kohlenoxyd und Salicylsäure erfolgte.



Es blieben darum alle Versuche, zu dem interessanten Sauerstoffisologen des Isatins zu gelangen, erfolglos. Erst in jüngster Zeit[2] ist es auch K. Fries gelungen, bei der Destillation der Homologen der o-Oxybenzoylameisensäure neben der Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure

[1] Ber. 26, 221 (1893).
[2] Ber. 42, 234 (1909).

auch die von Wasser zu beobachten und auf diese Weise doch, wenn auch nur mit mäßigen Ausbeuten, zu den Laktonen zu gelangen. In besserer Ausbeute wurden sie mit überschüssigem Phosphorpentoxyd in Benzinlösung hergestellt. Die beiden Methylhomologen des Cumarandions weichen in ihrem Verhalten nicht wesentlich von letzterem ab, nur waren die aus Petroläther umkristallisierten Substanzen nicht wasserhaltig.

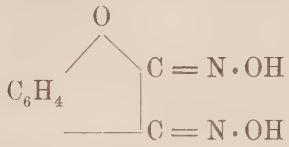
Das Cumarandion wird durch Säuren und Alkalien gespalten. Es ist in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es mit 1 Mol H_2O. Die gleiche Tatsache ist bei der freien Säure und ihren Homologen konstatiert worden. Baeyer und Fritsch[1] hatten darum der o-Oxybenzoylameisensäure die Hydratformel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ C(OH)_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

beigelegt. Dem wasserhaltigen Lakton kann eine gleiche Hydratformel angewiesen werden. Das Wasser in dem Cumarandion erwies sich jedoch als bedeutend fester gebunden als bei der freien Säure, die dasselbe sehr leicht im evakuierten Exsikkator abgab, während mir auf diese Weise die Entfernung des Wassers nicht gelang. Auffallend ist ferner der hohe Schmelzpunkt des Laktons im Gegensatz zur Oxysäure. Während der Schmelzpunkt der von Kristallwasser befreiten Oxybenzoylameisensäure von Halberkann bei 56°—57° gefunden wurde, zeigte das Lakton stets einen Schmelzpunkt von 177°—178°. Ein Vergleich mit der isologen Isatinsäure und ihrem Laktam, dem Isatin, war leider nicht anzustellen, da sich in der Literatur keine Angaben über den Schmelzpunkt der im Gegensatz zur Oxysäure in saurer Lösung äußerst unbeständigen und zur Wasserspaltung neigenden o-Aminobenzoylameisensäure finden ließen.

[1] Ber. 17, 973 (1884).

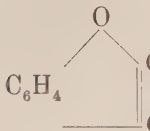
Das Cumarandion gab, in der Kälte dem Einfluß durch Soda freigemachten Hydroxylamins ausgesetzt, das von Hugo und Halberkann aus Oximidocumaranon und Hydroxylamin hergestellte Diisonitrosocumaran



wenn auch in der in 1-Stellung befindlichen Karbonylgruppe eine echte Ketongruppe nicht vorliegt.

Experimenteller Teil.

1-Nitro-2-Dimethylamidocumaron.



$C_{10}H_{10}O_3N_2$.

Das 1-Nitro-2-Piperidocumaron war von Hugo[1] durch Einwirkung von wasserfreiem Piperidin auf Nitrobromcumaron erhalten worden.

Diese Tatsache führte dazu, Versuche mit anderen wasserfreien sekundären Aminbasen anzustellen, nachdem es wohl infolge von Unlöslichkeit des Nitrobromcumarons nicht gelungen war, dieses mit wässerigen Lösungen dialkylierter Aminbasen in Umsetzung zu bringen.

Zu dem 1-Nitro-2-Dimethylamidocumaron gelangte ich in folgender Weise.

2 g Nitrobromcumaron wurden in einem Kölbchen mit 5 g wasserfreiem Dimethylamin, das zuvor auf einer Kältemischung (3 Teile Eis, 1 Teil Kochsalz) möglichst weit unter den Siedepunkt (8—9°) abgekühlt war, vorsichtig übergossen. Gleich nach Vereinigung der Substanzen trat Erwärmung und Aufsieden ein. Um das Reaktionsgemisch nur unter schwachem Sieden zu erhalten, wurde der Kolben unter wiederholtem Umschütteln in bereit gehaltenem

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1906.

Wasser von 0° gekühlt, bis die Reaktion beendet und das überschüssige Amin vollständig verdampft war. Dann wurde mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade noch kurze Zeit erwärmt. Das abfiltrierte Nitro-Dimethylamidocumaron wurde aus Aethylalkohol in schönen gelben, schwach metallisch glänzenden Nadeln erhalten, die bei 137° unter Zersetzung schmolzen.

Die Ausbeuten an reiner Verbindung waren außerordentlich gute. Sie betrugen etwa 90 % der Theorie.

Das Nitro-Dimethylamidocumaron ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, löslich dagegen in konzentrierter Salzsäure. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser gefällt.

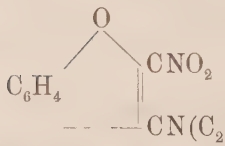
In starker wässeriger Natronlauge ist der Körper unlöslich. Bei Erwärmen in einer kali-alkoholischen Lösung erfährt er eine oben bereits erörterte Umsetzung.

Analyse:

0,1801 g Substanz gaben bei 15° C. und 769 mm Druck 20,5 ccm Stickstoff.

Berechnet 13,59 % N.
Gefunden 13,43 % N.

1-Nitro-2-Diäthylamidocumaron.



$C_{12}H_{14}O_3N_2$.

Die Darstellung des Nitro-Diäthylamidocumarons bot infolge starker Verschmierung, seiner Leichtlöslichkeit und seines unerwartet niedrig liegenden Schmelzpunktes zunächst nicht geringe Schwierigkeit, bis in dem unten beschriebenen Verfahren ein sicherer Weg zu seiner Gewinnung gefunden war.

Nitrobromcumaron wird mit der vierfachen Menge wasserfreien Diäthylamins auf lebhaft siedendem Wasserbade

eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt aus der rotbraunen Lösung bromwasserstoffsaures Diäthylamin sich auszuscheiden. Das während des Fortschreitens der Reaktion lästiger werdende Stoßen der Reaktionsflüssigkeit läßt sich mit Hilfe einiger Stückchen Ton gut herabmindern. Nach Vollendung der Reaktion wird das überschüssige Amin auf dem Wasserbade weitmöglichst verdampft, der Rückstand auf einer Kältemischung gut abgekühlt und zur schnellen Lösung des zurückgehaltenen Amins und seines bromwasserstoffsauren Salzes zunächst etwas verdünnte Essigsäure, dann eine größere Menge Wasser hinzugegeben. Das im besten Falle in brauner zähflüssiger Masse sich ausscheidende Nitrodiäthylamidocumaron wird in Äther aufgenommen und der Äther dann unter vermindertem Druck zum Verdampfen gebracht. Dabei scheidet sich die neue Base in fester Form aus. Man löst die auf Ton abgepreßten Kristalle in wenig warmem 96% Alkohol und erhält aus der auf eine Kältemischung gebrachten Lösung, am besten nach Zugabe einiger Tropfen Äther, schöne derbe orange- bis ziegelrot gefärbte Kristalle von schwach metallischem Glanze, die bei 51° schmelzen.

Das Nitrodiäthylamidocumaron weist, abgesehen von dem viel niedrigeren Schmelzpunkt und der größeren Löslichkeit, gegen die analoge Dimethylverbindung nicht auffallende Unterschiede auf. Die Löslichkeit in starker Salzsäure nimmt mit dem Wachsen der aliphatischen Ketten ab.

Analysen:

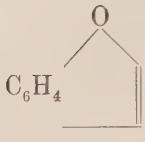
0,1535 g Substanz gaben bei 13° C. und 760 mm Druck 15,9 ccm Stickstoff.

Berechnet 11,97% N.
Gefunden 12,18% N.

0,1883 g Substanz lieferten 0,4222 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.

Berechnet 61,54% C, 5,98% H.
Gefunden 61,15% C, 6,30% H.

1-Nitro-2-Dipropylamidocumaron.



$CN(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. $C_{14}H_{18}O_3N_2$.

Ich ließ auf Nitrobromcumaron die vierfache Gewichtsmenge Dipropylamin einwirken unter Anwendung einer mäßig großen Flamme. Dem lästigen Stoßen wurde mit einem geräumigen Kolben Rechnung getragen. Nach Erkalten auf Eis wurde etwas verdünnte Essigsäure hinzugefügt und die mit Wasser schmierig ausgefällte neue Base mit Äther ausgezogen, unter vermindertem Druck von diesem befreit und so schön kristallinisch erhalten. Wenn infolge geringer Mengen, durch die Schmieren zurückgehaltenen Dipropylamins auch jetzt noch die Kristallisation unterblieb, so genügte es nach nahezu völligem Verdunsten des Äthers wenige ccm Essigsäure hinzuzufügen, worauf das ölige Produkt bald kristallinisch wurde.

Die Substanz wird aus wenig Alkohol in orangefarbigen Kristallen erhalten, die bei 41° schmelzen.

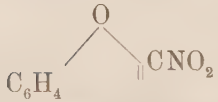
Die Ausbeuten betrugen etwa 72% der Theorie.

Analyse:

0,1917 g Substanz gaben bei 13° C. und 748 mm Druck 17,85 ccm Stickstoff.

Berechnet 10,69% N.
Gefunden 10,76% N.

1-Nitro-2-Diisobutylamidocumaron.



$CN(C_4H_9)_2^{iso}$. $C_{16}H_{22}O_3N_2$.

In gleicher Weise wie das Nitrodipropylamidocumaron wurde noch die Diisobutylamidoverbindung hergestellt.

Nitrobromcumaron wurde mit der $4^1/_2$—5fachen Gewichtsmenge Diisobutylamin eine halbe Stunde am Rückflußkühler über kleiner Flamme erhitzt. Unvorsichtiges Erhitzen und ein zu geringer Überschuß an Amidobase hat leicht vollständige Verschmierung der Substanz zur Folge.

Hier genügt es meist, die auf Zusatz von wenig Essigsäure und viel Wasser mit heller Farbe zartflockig ausfallende Base scharf abzusaugen, mit heißem Wasser zu waschen und sie durch Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol zu reinigen. Auf solche Weise erzielte ich eine Ausbeute bis zu 80 % der Theorie.

Der orangegelbe Körper schmilzt bei 119—120°. Er ist selbst in starker Salzsäure nicht leicht löslich. Die gelben Kristalle nehmen bei längerem Liegen an der Luft einen rötlichen Ton an.

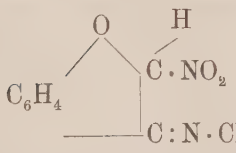
Die Diisobutylamidoverbindung ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Ligroin. Mit dem Wachsen der aliphatischen Ketten nimmt die Löslichkeit in Alkohol ab, die in Benzol und Ligroin zu. Sehr löslich ist sie in Äther.

Analyse:

0,2136 g Substanz gaben bei 14° und einem Druck von 557 mm 17,8 ccm Stickstoff.

Berechnet 9,66 % N.
Gefunden 9,72 % N.

1-Nitro-2-Methylimidocumaran.



$C_9H_8O_3N_2$.

Die Leichtigkeit, mit der ich bei einem rohen Versuche durch Einwirkung von wasserfreiem Aethylamin auf Nitrobromcumaron zum Nitroäthylimidocumaran gelangte,

ermutigte mich, zur Darstellung der monoalkylierten Imidocumarane wässerige Lösungen von primären aliphatischen Aminbasen in Anwendung zu bringen, womit ich gute Erfolge hatte.

1 Molekül Nitrobromcumaron wurde mit einer etwa 4 Molekülen entsprechenden Menge einer 33% wässerigen Lösung von Methylamin eine viertel Stunde lang auf lebhaft siedendem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Schon nach kurzer Zeit zeigte eine intensive Gelbfärbung des Reaktionsgemisches sowie die allmähliche Ausscheidung eines grünlich-gelben Körpers den Beginn der Reaktion an. Zur vollkommenen Trennung der neuen Base von dem bromwasserstoffsauren Salze wurde eine größere Menge Wasser hinzugegeben und der abfiltrierte Niederschlag in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich der Körper in schönen Seidefäden ähnelnden gelben Nadeln aus, die bei 201° unter Zersetzung schmelzen.

Das intensive Gelb der Nadeln weicht an der Luft nach und nach einer unansehnlich schmutzig-grünen Farbe.

Aus 2 g Nitrobromcumaron konnte ich 1,3 g reiner Verbindung gewinnen, die etwa 85% der Theorie betragen.

Das das bromwasserstoffsaure Methylamin enthaltende wässerige Filtrat zeigte, wie auch bei den verwandten Verbindungen, einen widerlichen, doch nicht intensiven Geruch.

Der Körper ist in Alkohol schwer löslich.

Er stellt eine schwache Base dar, die sich in konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe löst, aus welcher Lösung die Base durch Wasser wieder gefällt wird. Daneben zeigt die Verbindung die Eigenschaften einer Säure, insofern sie sich in starken Alkalien löst. Dieser Umstand spricht, wie im allgemeinen Teil erörtert, für das Vorliegen eines sekundären Nitroderivates des Cumarans. Bei der Einwirkung von starker Natronlauge entsteht zunächst eine bräunlich gefärbte ölige Masse, aus der sich nach einiger Zeit winzige filzige, fast farblose Nädelchen in dickem

Brei ausscheiden. Durch wenige Tropfen Alkohol wird die Löslichkeit in Alkali sehr gefördert. Die Leichtlöslichkeit und Unbeständigkeit des Salzes gegen Wasser und Luftkohlensäure stand einer analysenreinen Substanz leider im Wege. Das Salz liefert mit Chlor und Brom in wässeriger Lösung unbeständige Halogennitrokörper. Die entsprechende Jodverbindung ließ sich nicht erhalten.

Das Nitromethylimidocumaran ist außerordentlich beständig. Selbst beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure blieb es unverändert. Ebenso erfährt es durch heiße alkoholische Kalilauge keine Veränderung. Durch längeres Erwärmen mit wässerigen Alkalien wird es jedoch unter Rückbildung von Methylamin zersetzt.

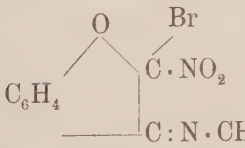
Es wurden Versuche angestellt, das Nitromethylimidocumaran mittels Methyljodid und Dimethylsulfat zu methylieren, jedoch ohne Erfolg. Das Nitromethylimidocumaran wurde, wenn nicht bei höheren Temperaturen Zersetzung eingetreten war, unverändert zurückgewonnen.

Analyse:

0,1785 g Substanz gaben bei 21° und 760 mm Druck 23,1 ccm N.

Berechnet 14,58% N.
Gefunden 14,66% N.

1-Bromnitro-2-Methylimidocumaran.



$C_9H_7O_3N_2Br$.

Das Nitromethylimidocumaran wurde in starker Natronlauge gelöst und dann mit Bromwasser in kleinem Überschuß versetzt. Hierbei fiel ein farbloser Körper zunächst amorph, nach kurzem Stehen jedoch kleinkristallinisch aus. Die farblosen Kriställchen schmolzen bei 97°. Die

Verbindung ist sehr unbeständig und zeichnet sich durch große Löslichkeit aus. Schon nach kurzem Kochen mit Wasser und verdünntem Alkohol wurden verschmierte braune Zersetzungsprodukte erhalten. Auch an der Luft tritt bald allmähliche Zersetzung ein.

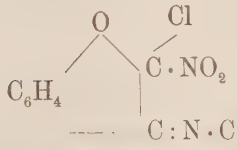
Analyse:

0,2838 g Substanz gaben 0,1957 g AgBr.

Berechnet 29,52 % Br.

Gefunden 29,34 % Br.

1-Chlornitro-2-Methylimidocumaran.



$C_9H_7O_3N_2Cl$.

Die alkalische Auflösung des Nitromethylimidocumarans wurde mit Chlorwasser in geringem Überschuß versetzt. Nach vorangegangener Trübung der Lösung wurde der Chlornitrokörper schön kristallinisch gefällt. Die kleinen farblosen Nadeln schmelzen bei 84°.

Dieses Chlorsubstitutionsprodukt ist um ein Geringes beständiger als die entsprechende Bromverbindung.

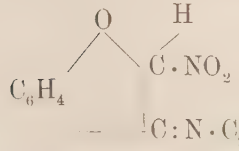
Analyse:

0,2902 g Substanz gaben 0,1813 g AgCl.

Berechnet 15,67 % Cl.

Gefunden 15,51 % Cl.

1-Nitro-2-Aethylimidocumaran.



$C_{10}H_{10}O_3N_2$.

Nitrobromcumaron wurde in der bei Besprechung des Nitromethylimidocumarans angegebenen Weise mit einer

33 % Lösung von Aethylamin erwärmt, wobei zwecks Verhinderung einer Zusammenballung das Reaktionsgemisch zeitweilig geschüttelt wurde. Die mit warmem Wasser gewaschene Base wurde in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung in gelben Blättchen oder bei langsamer Kristallisation in lanzettförmigen, federartig gruppierten Nadeln erhalten, die bei 164° schmolzen.

Die Ausbeuten betrugen auch hier etwa 80 % der Theorie.

Analysen:

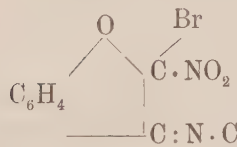
0,1452 g Substanz gaben bei 12° und 770 mm Druck 16,5 ccm Stickstoff.

Berechnet 13,59 % N.
Gefunden 13,60 % N.

0,1597 g Substanz lieferten 0,0665 g H_2O und 0,3391 g CO_2.

Berechnet 58,25 % C, 4,85 % H.
Gefunden 57,91 % C, 4,67 % H.

1-Bromnitro-2-Aethylimidocumaran.



$C_{10}H_9O_3N_2Br$.

Die Bromnitroverbindung fällt als ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das sich in kleinen Tropfen am Boden sammelt und langsam fest wird. Die fest gewordene Substanz wurde zur Reinigung in einer größeren Menge Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Wasser wieder gefällt. Das sich kristallinisch ausscheidende Produkt wurde, da ein Verbleiben in der verdünnten Essigsäure Zersetzung zur Folge hat, schnell abfiltriert und nach Trocknung auf Ton in wenig warmem Benzol gelöst. Hieraus wurde es nach Impfen der Lösung mit roher Substanz in derben farblosen Kristallen erhalten, die bei 62° schmolzen.

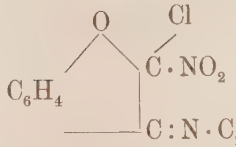
Analyse:

0,2402 g Substanz gaben 0,1586 g AgBr.

Berechnet 28,07 % Br.

Gefunden 28,10 % Br.

1-Chlornitro-2-Aethylimidocumaran.



$C_{10}H_9O_3N_2Cl$.

Zur Herstellung des Chlornitrokörpers wurde wiederum das Nitro-Aethylimidocumaran in Natronlauge gelöst und ein kleiner Überschuß Chlorwasser hinzugegeben, worauf sich nach allmählicher Trübung ein flockiger Niederschlag ausschied. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann aus einer gekühlten Lösung in Eisessig mit Wasser gefällt. Die aus Benzol gewonnenen farblosen Kristalle schmolzen bei 56 °.

Analyse.

0,2171 g Substanz gaben 0,1272 g AgCl.

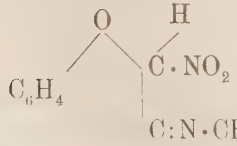
Berechnet 14,76 % Cl.

Gefunden 14,49 % Cl.

Die Nitrohalogenkörper des Aethylimidocumarans sind ebenfalls durch große Löslichkeit und Unbeständigkeit ausgezeichnet, und zwar ist die Bromverbindung wieder zersetzlicher als der Chlornitrokörper.

Ein Jodderivat ließ sich auch hier nicht gewinnen.

1-Nitro-2-Propylimidocumaran.



$C_{11}H_{12}O_3N_2$.

Hier wurde so verfahren, daß Nitrobromcumaron zunächst mit der erforderlichen Menge wasserfreien Propyl-

amins übergossen und das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen wurde. Nach kurzem Stehen trat unter Wärmeentwickelung Umsetzung ein. Dann wurde soviel Wasser hinzugegeben, als einer etwa 35—40 % Lösung des angewandten Amins entsprach, und nun noch etwa eine viertel Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.

Die neue Base wurde in Alkohol gelöst und in gelben Blättchen erhalten, die bei 149° schmolzen.

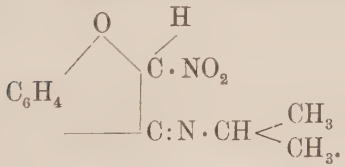
Analyse:

0,2077 g Substanz gaben bei 19° und 765 mm Druck 22,5 ccm Stickstoff.

Berechnet 12,73 % N.
Gefunden 12,48 % N.

In gleicher Weise wurden noch folgende Verbindungen hergestellt:

1-Nitro-2-Isopropylimidocumaran.



$C_{11}H_{12}O_3N_2$.

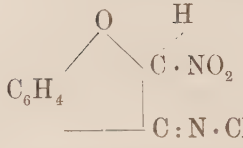
Dunkelgelbe lichtbrechende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 124°.

Analyse:

0,1242 g Substanz gaben bei 17° und 760 mm Druck 13,8 ccm Stickstoff.

Berechnet 12,73 % N.
Gefunden 12,83 % N.

1-Nitro-2-Butylimidocumaran.



$C_{12}H_{14}O_3N_2$.

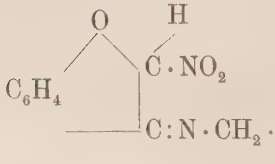
Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 138°.

Analyse:

0,2289 g Substanz lieferten bei 21° C. und 764 mm Druck 23,9 ccm Stickstoff.

Berechnet 11,97% N.
Gefunden 11,89% N.

1-Nitro-2-Isobutylimidocumaran.



$C_{12}H_{14}O_3N_2$.

Gelbe Blättchen oder derbe Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 109—110°.

Analyse:

0,2133 g Substanz gaben bei 18° C. und 759 mm Druck 22,4 ccm Stickstoff.

Berechnet 11,97% N.
Gefunden 12,06% N.

Die Ausbeuten waren bei den höheren Homologen auch recht gute. Aus 2 g Nitrobromcumaron gewann ich 1,6 g reinen Nitroisobutylimidocumarans, eine Menge, die gegen 80% der Theorie entspricht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitromethylimidocumaran. Cumarandionphenylosazon.

Das von Hugo[1] aus Nitrodiäthoxycumaran durch Umsetzung mit Phenylhydrazin neben dem Cumarandionphenylosazon zuerst erhaltene, später von Halberkann in essigsaurer Lösung aus Nitrodimethoxycumaran planmäßig gewonnene und als solches[2] erkannte Nitroanilocumaran lieferte bei weiterer Behandlung mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Osazon. Dagegen war es, wie Halberkann[3] zeigte, bei Anwendung eines größeren Überschusses von Phenylhydrazin und Ausschaltung der Essigsäure in der Tat möglich, das Nitroanilocumaran in das Phenylosazon umzuwandeln.

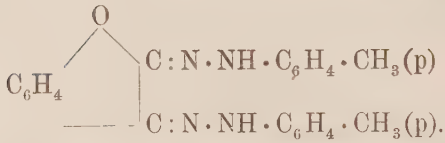
Wenn nun das aus Nitrodimethoxycumaran und aus Nitromethoxycumaron erhaltene Nitroanilocumaran und das Nitromethylimidocumaran analoge Verbindungen waren, so mußte letzteres, unter den gleichen Bedingungen dem Einfluß von Phenylhydrazin ausgesetzt, das nämliche Osazon liefern, was sich bestätigte.

Den Angaben Halberkanns folgend, erhitzte ich 1 Molekül Nitromethylimidocumaran mit 6 Molekülen Phenylhydrazin eine Stunde lang im Ölbade auf 125°. An der intensiven Rotfärbung und dem reichlichen Niederschlag von Wassertröpfchen an den oberen Teilen der Glaswandung zeigte sich sehr bald, daß Umsetzung eingetreten war. Zudem machte sich ein unverkennbarer Geruch nach Ammoniak und Aminbase bemerkbar. Einen von Halberkann beobachteten Geruch nach Blausäure, deren Entstehung hier nicht einzusehen ist, konnte ich nicht wahrnehmen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde dann mit Essigsäure versetzt, bis ein gelber Körper ausfiel,

[1] Diss. pag. 33.
[2] Diss. pag. 80—95.
[3] Diss. pag. 91.

der, aus mäßig konzentriertem Alkohol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 205° zeigte, somit also als das Cumarandionphenylosazon gekennzeichnet war.

Cumarandion-p-Tolylosazon.



$C_{22}H_{20}ON_4$.

Das Cumarandion-p-Tolylosazon wurde gleichzeitig von Halberkann zur weiteren Aufklärung der zu untersuchenden Verbindung vom Schmelzpunkt 173° hergestellt, jedoch nicht analysiert.

Halberkann erhielt das Nitroanilocumaran nicht allein aus dem Nitrodimethoxycumaran und dem Nitromethoxycumaron, sondern unter den gleichen Bedingungen auch aus dem Nitrobromcumaron[1]. Es war darum zu erwarten, daß man bei Anwendung von mehr Hydrazin und unter Ausschaltung der Säure vom Nitrobromcumaron direkt zu dem entsprechenden Osazon gelangen würde.

Ich ließ denn also 6 Moleküle des p-Tolylhydrazins 1½ Stunden lang bei 125° einwirken. Nach Erkalten versetzte ich das Reaktionsgemisch mit verdünnter Essigsäure, worauf sich langsam ein fester gelber Körper ausschied. Das Osazon wurde in Chloroform aufgenommen, mit Ligroin gefällt und aus Alkohol nach mehrfachem Umkristallisieren in winzigen gelben Nädelchen erhalten, die schwammartig zusammengeballt waren und bei 202° schmolzen.

Analyse:

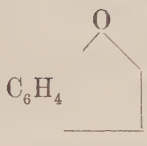
0,8916 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet 15,73% N.

Gefunden 15,99% N.

[1] Diss. pag. 90.

1-Nitro-2-Benzylimidocumaran.



C_6H_4 — $C:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. $C_{15}H_{12}O_3N_2$.

1 Molekül Nitrobromcumaron erwärmte ich mit 3 Molekülen Benzylamin, die ich in etwa doppeltem Volumen Wasser gelöst hatte, 1/4 Stunde lang auf dem Wasserbade. Die Substanz wurde mit Wasser in verschmiertem Zustande gefällt, jedoch nach kräftigem Schütteln mit etwas Essigsäure in fester Form erhalten.

Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 170°.

Nach geraumer Zeit wandelt sich die schöne kanariengelbe Farbe der Kristalle in ein schmutziges Graugelb um.

Die Ausbeuten betrugen etwa 75% der Theorie.

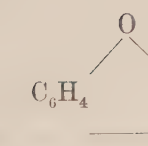
Analyse:

0,2215 g Substanz gaben 20,7 ccm N bei 17° und 740 mm.

Berechnet 10,45% N.

Gefunden 10,50% N.

1-Nitro-2-Anilocumaran.



C_6H_4 — $C:N\cdot C_6H_5$. $C_{14}H_{10}O_3N_2$.

Das Nitroanilocumaran war, wie bereits erwähnt, auf mehrfache Art erhalten worden. Im Hinblick auf die leichte Umsetzung, die Nitrobromcumaron mit primären aliphatischen Aminen selbst in wässerigen Lösungen erfuhr, dann auch im Hinblick auf die von Halberkann[1] mit Leichtigkeit erzielte Umsetzung des Nitrodimethoxycumarans mit Anilin wurden nun Versuche angestellt, zum Nitroanilocumaran durch Einwirkung von Anilin auf Nitrobromcumaron zu gelangen.

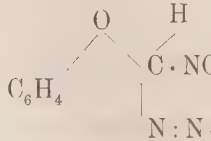
[1] Diss. pag. 92.

Nitrobromcumaron wurde mit etwas mehr als 2 Molekülen frisch destillierten Anilins und soviel Benzol als Lösungsmittel, als zu einem ruhigen Sieden erforderlich war, eine gute halbe Stunde lang erwärmt. Sehr bald schied sich bromwasserstoffsaures Anilin ab. Dieses wurde nach Beendigung der Reaktion von der Flüssigkeit getrennt, das Benzol auf dem Wasserbade möglichst sorgfältig verdampft. Verdünnte Essigsäure fällte, nach völligem Erkalten hinzugefügt, die neue Verbindung flockig aus. Die aus Alkohol kristallisierten rotgelben Nadeln schmolzen bei 173°.

Aus 2 g Nitrobromcumaron gelang es mir, 1,8 g reinen Nitroanilocumarans zu erhalten, was ca. 85 % der Theorie entspricht.

Der Körper ist von Halberkann eingehend untersucht worden. Von einer Analyse konnte darum abgesehen werden. Der Körper ist in starker Natronlauge löslich und wird aus dieser Lösung durch CO_2 gefällt. Aus der Lösung in konzentrierter warmer Natronlauge scheidet sich beim Erkalten das Salz zunächst in feinen Nadeln aus, bis alles schließlich zu einem dicken Brei erstarrt. Die Lauge konnte durch ein gehärtetes Filter abgelassen werden, so daß das Salz in ziemlich reinem Zustande erhalten werden konnte. Leider konnte auch ich, von diesem Salze ausgehend, zu Acylabkömmlingen nicht gelangen. Mehrere in dieser Richtung unternommene Versuche hatten einen negativen Erfolg. Das Salz gab die Konowalowsche Eisenchloridreaktion der Nitronsäuren nicht.

1-Nitro-2-p-Toluidocumaran.



$N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. $C_{15}H_{12}O_3N_2$.

Wurde wie das Anilocumaran dargestellt. Nur empfiehlt es sich hier, zur Vermeidung einer weitgreifenden

Verschmierung des Reaktionsproduktes, nicht länger als eine knappe halbe Stunde zu erhitzen.

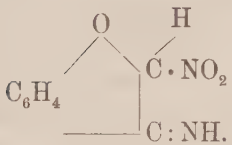
Rote Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 158 bis 159°.

Analyse:

0,2714 g Substanz gaben 24,2 ccm N bei 15° C. und 766 mm Druck.

Berechnet 10,45% N.
Gefunden 10,50% N.

1-Nitro-2-Imidocumaran.



$C_8H_6O_3N_2$.

Nach dem 1-Nitro-2-Amidocumaron resp. dem 1-Nitro-2-Imidocumaran wurde lange ergebnislos gefahndet. Alle vom Nitrobromcumaron ausgehend unternommenen Versuche hatten keinen Erfolg. Es wurden nach der Reihe Versuche angestellt mit wässerigem Ammoniak am Rückflußkühler und im Einschließrohr, mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Benzol am Rückflußkühler und im Rohr und endlich mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniak in Alkohol. Entweder wurde das Ausgangsmaterial in unverändertem Zustande zurückgewonnen oder es zeigte sich, daß das Reaktionsprodukt total verharzt war.

Nachdem es mir nun gelungen war, das Nitrobromcumaron selbst mit so wenig starken Basen, wie Anilin und Toluidin in Umsetzung zu bringen, entschloß ich mich, die abgebrochenen Versuche wieder aufzunehmen. Ich ließ nun Ammoniak in wasserfreiem Zustande auf Nitrobromcumaron einwirken.

Flüssiges Ammoniak gewann ich, indem ich aus einer 25% wässerigen Lösung von Ammoniak durch starkes

Erhitzen einen schnellen Strom von Gas erzeugte, das, nachdem es ein leeres Kühlgefäß passiert, durch zwei mit Natronkalk beschickte Trockentürme vom Wasser befreit, direkt über der im Rohr befindlichen Substanz verdichtet wurde. Zur Kühlung benutzte ich ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther. Um Kondensation von in der Luft befindlichen Wasserdämpfen auszuschließen, verwandte ich ein möglichst langes Rohr und suchte die Abkühlung auf den untersten Teil des Rohres zu beschränken. Vor jeder neuen Kondensation von 20 ccm flüssigen Ammoniaks erneuerte ich die Füllung des zweiten Trockenturmes.

Je 4 g Nitrobromcumaron wurden mit ca. 20 ccm flüssigen Ammoniaks in ein starkes Glasrohr eingeschlossen und bei Zimmertemperatur 5×24 Stunden unter Druck gehalten. Zunächst zeigte sich keine Umsetzung der eingeschlossenen Substanzen. Erst nach mehrstündigem Stehen begann das Nitrobromcumaron unter zunehmender Rotfärbung sich in dem Ammoniak zu lösen. Es verstrichen mehrere Tage, bis der letzte Rest gelöst war. Bevor man nun das Einschlußrohr öffnete, wurde der flüssige Inhalt wiederum auf einer Kohlensäure-Äthermischung abgekühlt und dann das mittels einer Zange seiner Spitze beraubte Rohr sich selber überlassen. Wenn so die Ruhe nicht gestört wurde, entwich das überschüssige flüssige Ammoniak nur unter schwachem Sieden und hinterließ eine rotbraun gefärbte, anfangs butterige, später feste Masse, die mit mäßig konzentrierter Natronlauge in Lösung gebracht wurde. Die warme dunkelbraune Lösung wurde von verschmierten, unlöslichen Produkten durch Filtration befreit und schied das Natriumsalz in weißen filzigen Nadeln aus, die nach völligem Erkalten der Mutterlauge zu einem dicken Kristallbrei sich vereinigten. Letzterer wurde, auf einem Tonteller zuvor gut abgepreßt, mit Essigsäure übergossen. So erhielt ich die neue Verbindung als einen schmutziggelb gefärbten feinen Niederschlag, den ich zwecks Zusammenballung noch einige Minuten auf dem

Wasserbad erwärmte. Aus der vom Kristallbrei getrennten alkalischen Mutterlauge durch Ansäuern weitere Mengen von Substanz zu gewinnen, gelang mir nicht. Es fiel daraus ein schmutzigbraun bis schwarzer Niederschlag, der keine weiteren Kristalle lieferte. Nach mehrfachem Behandeln mit Knochenkohle und Umkristallisieren aus Alkohol, in dem die Löslichkeit mit Zunahme der Reinheit schnell abnimmt, erhält man die anfangs bräunlich gefärbte Substanz in Blättchen oder Nadeln von matter gelber Farbe, die bei 222° unter Zersetzung schmelzen. Fünf Wärmegrade unterhalb des Schmelzpunktes beginnt die Substanz bereits zu schrumpfen, eine Erscheinung, die auch nach andauerndem Umkristallisieren nicht beseitigt werden konnte.

Aus 4 g Nitrobromcumaron konnte ich jedesmal 1,2 g Nitroimidocumaran gewinnen, die ca. 40 % der Theorie entsprechen.

Der Körper ist in allen gebräuchlicheren organischen Lösungsmitteln schwer löslich. In Ligroin unlöslich, löst er sich schwer in Alkohol und Chloroform, etwas leichter in Eisessig.

Analysen:

0,1558 g Substanz gaben 20,95 ccm N bei 16° C. und einem Druck von 768 mm.

Berechnet 15,73 % N.
Gefunden 15,77 % N.

0,1427 g Substanz gaben 0,2800 g CO_2 und 0,0465 g H_2O.

Berechnet 53,93 % C, 3,37 % H.
Gefunden 53,51 % C, 3,66 % H.

Die letzten Anteile Stickstoff verbrannten unerwartet träge. Der daraus resultierende zu geringe Analysenbefund ließ nun vermuten, daß infolge Zusammentritts zweier Moleküle, die vielleicht durch eine Imidogruppe verbunden waren, eine höhermolekulare Verbindung entstanden war, bis eine weitere Analyse ein scharf stimmendes Resultat

zeitigte und eine vorgenommene Molekulargewichtsermittelung diese Annahme als irrig erwies. Ich wählte die von Landsberger angegebene Methode, eine Bestimmung der Molekulargröße durch Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels. Als dieses wurde absoluter Alkohol verwandt.

0,1405 g Substanz bewirkten in 13,50 g absolutem Alkohol eine am Landsbergerschen Thermometer abgelesene Siedepunktserhöhung von 0,07°. Hieraus wurde ein Molekulargewicht von 171 ermittelt. Berechnet war für $C_8H_6O_3N_2$ 178.

Von konzentrierter Salzsäure wird das Nitroimidocumaran nicht gelöst, von konzentrierter Schwefelsäure unter Zersetzung. Ein basischer Charakter ist hier also infolge der nachbarlichen negativen Gruppe nicht mehr zu erkennen. Gleichwohl war es von Interesse, zu versuchen, ob nicht doch eine Diazotierung möglich sei, was, wenn das 1-Nitro-2-Amidocumaron vorliegen sollte, nicht ausgeschlossen erschien. Eine solche Diazoverbindung wäre vielleicht ein brauchbarer Schlüssel zur Erlangung des Nitrooxycumarons gewesen. Es konnte nur in einer salz- oder schwefelsauren Lösung in Alkohol gearbeitet werden. Doch blieben alle Bemühungen ergebnislos. Desgleichen gelang es mir nicht, die Imidogruppe des Nitroimidocumarans durch die Anilogruppe zu ersetzen, wenn ich freies Anilin im Überschuß anwandte.

1 Molekül Nitroimidocumaran wurde mit 6 Molekülen destillierten Anilins eine Stunde lang auf 125° erhitzt. Nach Erkalten wurde durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das Nitroimidocumaran ohne Verluste zurückgewonnen. Was ich mit Anilin im Überschuß allein nicht erreichte, gelang mir jedoch bei Gegenwart von sehr viel Eisessig.

Nitroimidocumaran wurde mit etwa der dreifachen Menge Anilins versetzt und ein großer Überschuß von Eisessig hinzugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde dann eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler über

freier Flamme in schwachem Sieden erhalten. Nach wenigen Minuten des Erwärmens machte sich eine deutliche orangerote Farbe der Lösung bemerkbar. Nach Erkalten der Essiglösung setzte ich Wasser hinzu, worauf erst amorph, später kristallinisch ein orangegefärbtes Produkt ausfiel. Nach einmaligem Umkristallisieren zeigte dieses Produkt den Schmelzpunkt 173°, also den des Nitroanilocumarans, womit die Erklärung Halberkanns, die Umsetzung des Nitrodiäthoxycumarans mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von schwachen Säuren betreffend, ihre Bestätigung fand.

Ganz glatt vollzog sich wie bei den substituierten Imidocumaranen die Umsetzung mit Phenylhydrazin. Ein Molekül Nitroimidocumaran wurde wieder mit 6 Molekülen Phenylhydrazin eine Stunde lang auf ein Ölbad von 125° gebracht. Entweichendes Ammoniak, das sich schon am Geruche deutlich zu erkennen gab, konnte mit Quecksilberoxydulnitrat nachgewiesen werden. Nach Verlauf der Reaktion wurden gelbe filzige Nädelchen erhalten, die bei 205° schmolzen, sich also als das erwartete Cumarandionphenylosazon erwiesen.

Es zeigt sich hierin, wie auch ganz besonders in der Löslichkeit in Alkalilauge, eine gewisse Übereinstimmung mit den substituierten Imidoderivaten, eine Tatsache, die kaum für das Vorliegen eines Amidoderivates des Cumarons entscheiden läßt.

Wenn wirklich ein Amidoderivat des Cumarons vorlag, so stand zu erwarten, daß es sich mit Phenylcyanat zu dem entsprechenden Harnstoff umsetzen werde. So erhielt Struß[1] aus dem 4-Amidocumaron mühelos den Cumarylphenylharnstoff:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot C_2H_2O.$$

Ich fügte Phenylcyanat in berechneter Menge hinzu, ohne daß sich jedoch eine Reaktion kundgab. Erst in der Wärme trat unter Verschmierung eine Umsetzung

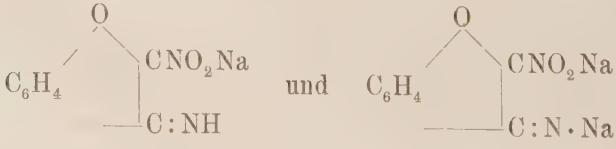
[1] Diss. Rostock 1907, pag. 50.

ein. Aus den braunen Schmieren gelang es nicht, eine charakterisierbare kristalline Substanz herauszuarbeiten.

Eine Methylierung des Nitroimidocumarans wollte anfangs nicht gelingen. Mit dem Nitroimidocumaran selbst hatte ich keinen Erfolg. Jedoch gab das Natriumsalz, mit wenig Dimethylsulfat vorsichtig erwärmt, eine intensiv grüne Lösung, aus der nach einigem Stehen sich lange grünlichgelbe Nadeln ausschieden, die bei 201° unter Zersetzung schmolzen. Eine Mischung mit reinem Nitromethylimidocumaran, die auch bei 201° schmolz, charakterisierte sie als solches. Eine weitere Methylierung war nicht möglich, was mit den vergeblichen Versuchen, vom Nitromethylimidocumaran zum Dimethylamidocumaron zu gelangen, in Einklang steht.

Wie schon erwähnt, ist das Nitroimidocumaran in Natronlauge, auch in mäßig konzentrierter, leicht löslich. Gibt man konzentrierte Lauge hinzu, so geht alles mit schwach gelblichbrauner Farbe ohne Säumen in Lösung, um plötzlich einen kompakten Brei feiner farbloser Nädelchen auszuscheiden. Bringt man diesen auf Ton, so liefert er eine seidenartig glänzende, weiße Masse, die nach kurzem Stehen an der Luft anfangs grünlich, später gelb bis braun wird. Es wird unter Aufnahme von Luftkohlensäure das Nitroimidocumaran zurückgebildet. Auch tritt in Wasser und verdünntem Alkohol schon in der Kälte Hydrolyse ein.

Infolgedessen konnte das Salz nicht analysenrein gewonnen werden. Mehrere Analysen lieferten widersprechende Resultate; doch scheint soviel festzustehen, daß zwei Atome Wasserstoff durch Natrium ersetzt sind, eine Annahme, die durch die Befunde bei der Analyse des Bromnitrokörpers gestützt wird. Von den beiden möglichen Salzen des Nitroimidocumarans



dürfte somit das letztere wohl vorliegen. Es hat eben durch die benachbarte negative Gruppe der Imidorest sauren Charakter bekommen, waren doch schon beim Nitroanilocumaran die basischen Eigenschaften der Anilogruppe ganz geschwunden.

Der Bromnitrokörper wurde in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Verbindungen der Alkylimidocumarane hergestellt. Nur ging ich hier von dem trockenen Salz aus, das ich mit wenig Tropfen verdünnter Natronlauge befeuchtete und dann mit soviel Bromwasser übergoß, bis der Geruch nach Brom bestehen blieb. Es fiel ein weißes mikrokristallines Pulver aus.

Farblose Nadeln oder Blättchen aus mäßig konzentriertem Alkohol. Schmelzpunkt 81—82°.

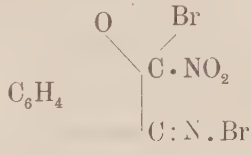
Die Analyse zeigte nun mit Deutlichkeit, daß in der vorliegenden Verbindung 2 Atome Wasserstoff durch Brom vertreten sein mußten, denn

1,1634 g Substanz gaben 0,1818 g AgBr.

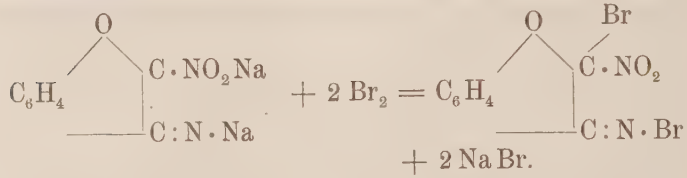
Für $C_8H_4O_3N_2Br_2$ berechnet 47,62% Br,
gefunden 47,37% Br.

Wenn nur 1 Atom Wasserstoff durch Brom ersetzt war, so mußte ein Gehalt von 31,11% Brom gefunden werden.

Da nicht glaubwürdig erscheint, daß hier ein Bromatom in den Benzolkern eingetreten war, wo doch die Bromnitroalkylimidokörper ihrerseits auch nur ein Wasserstoffatom durch Halogen substituierten, so ist man schon genötigt anzunehmen, daß das zweite Atom Brom den Imidwasserstoff vertritt, daß demnach das 1-Bromnitro-2-Bromylimidocumaran entstanden ist.



Nimmt man in dem Natriumsalz des Nitroimidocumarans eine Dinatriumverbindung an, so ist auch die Entstehung des zweifachen Bromderivates leicht einzusehen:



Die von Hantzsch[1] und Konowalow[2] für die Salze der aci-Nitroverbindungen angegebenen Farbreaktionen mit Eisenchlorid und Acetylchlorid traten auch hier nicht ein.

Das 1-Bromnitro-2-Bromylimidocumaran ist relativ beständig.

Versuche, von den Alkalisalzen der 1-Nitro-2-Alkylimidocumarane zu Acylderivaten zu gelangen.

Bei Besprechung des Nitroanilocumarans wurde erwähnt, daß eine Acylierung desselben, wie sie beim Aethylacetal[3] möglich war, mittels Acetyl- und Benzoylchlorid sich als unerreichbar erwies. Mit den entsprechenden Alkylabkömmlingen hatte ich die gleichen Mißerfolge. Eine Suspension der Salze, in trockenem Benzol mit Acetyl- oder Benzoylchlorid mehrere Stunden geschüttelt, blieb unverändert. Erst in unverdünntem Zustande und in größerem Überschuß dem Kaliumsalz des Nitroisobutylimidocumarans hinzugefügt, bewirkte Acetylchlorid eine stürmische Umsetzung.

1 g trockenes Kaliumsalz wurde mit 5 g Acetylchlorid versetzt. Sofort ging unter intensiver Wärmeentwickelung und Rotfärbung alles in Lösung und es begann eine langsame regelmäßige Abscheidung eines außerordentlich stark ätzenden Gases, die längere Zeit anhielt. Nach

[1] Ber. 29, 2252 (1896).
[2] Ber. 28, 1851 (1895).
[3] Halberkann, Diss. pag. 95.

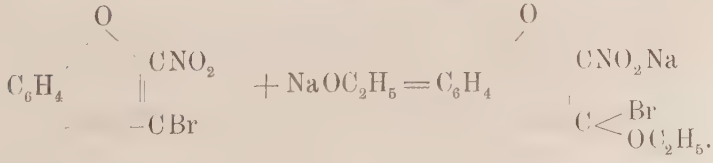
einigen Stunden schieden sich aus der sirupartigen rotbraunen Masse wenige Kristalle aus. Nachdem das Ganze mit Wasser aufgekocht war, wurde mit Äther ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung wiederum eine zähflüssige Masse gewonnen, die in kaltem Wasser allmählich fester wurde. Auf einer Tonplatte blieben aus dem braunen Kristallbrei, der einen eigentümlichen, an Rhabarber erinnernden Geruch besaß, fast farblose Kristalle zurück, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 72° schmolzen.

Die Ausbeuten waren leider derartig geringe, daß ich an eine nähere Untersuchung nicht denken konnte.

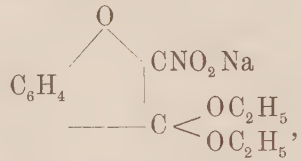
Die Substanz zeichnet sich durch große Löslichkeit und einen eigenartigen, zum Niesen reizenden Geruch aus. Es konnte an die Entstehung von 1-Acetylcumaron gedacht werden. Jedoch schmolz eine Mischung der Substanz mit 1-Acetylcumaron bedeutend unterhalb des oben angegebenen Schmelzpunktes. Ob wirklich in den gewonnenen Kriställchen das 1-Nitro-1-acetyl-2-Isobutylimidocumaran zu erblicken ist, ließ sich nicht entscheiden. Das dem 1-Nitro-1-acetylanilo-2-anilocumaran, welches Halberkann aus dem Nitroacetylacetal erhielt, analoge Derivat dürfte wohl auf gleichem Wege mittels Isobutylamin zu gewinnen sein; doch hatte gerade die Möglichkeit, vom Salz des Nitroisobutylimidocumaran selbst zu dem Acetyl- resp. Benzoylderivat zu gelangen, besonderes Interesse, eine Hoffnung, die nicht erfüllt wurde.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf die 1-Nitro-2-Dialkylamidocumarone. Kaliumsalz des 1-Nitro-2-Cumaranons.

Behandelt man Nitrobromcumaron mit Natriumalkoholat, so findet eine Anlagerung statt. gemäß der Gleichung:

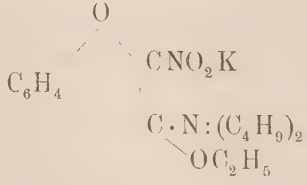


Freilich konnte diese Verbindung nicht isoliert werden. Doch fand Hugo, der diese Vorgänge näher untersuchte, daß bei weiterer Einwirkung von Natriumäthylat das Brom durch die Aethoxygruppe ersetzt wird. Er gelangte so zu dem Natriumsalz des Nitrodiäthoxycumarans:



das unter dem Einflusse von Mineralsäuren unter Abspaltung von Natriumäthylat das Nitroäthoxycumaron lieferte. Dieses Nitroäthoxycumaron zeigte sich seinerseits wieder befähigt, Natriumäthylat zu addieren[1].

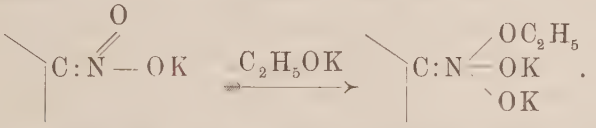
Eine solche Additionsfähigkeit der oben genannten, in 2-Stellung substituierten 1-Nitrocumarone ließ es interessant erscheinen zu versuchen, ob nicht die Dialkylamidoderivate des Cumarons ein gleiches Additionsvermögen Natriumäthylat gegenüber besäßen. Ich brachte deshalb das Nitrodiisobutylamidocumaron, welches am bequemsten zugänglich ist, mit Natriumalkoholat einerseits und alkoholischem Kali andererseits zusammen, ohne daß sich jedoch in der Kälte unter eventueller Selbsterwärmung die Abscheidung eines schwer löslichen und faßbaren Salzes erreichen ließ. Erst beim Erwärmen mit alkoholischem Kali erfolgte eine Umsetzung dahin, daß ein in Alkohol fast unlösliches zitronengelbes Salz zur plötzlichen Ausscheidung kam. Es zeigte sich jedoch, daß es sich nicht um das vermutete 1-Nitro-2-Diisobutylamido-2-Aethoxycumaran



[1] Hugo, Diss. pag. 25 u. f.

handelte, sondern daß unter Verlust des Diisobutylamidorestes eine weitergehende Umsetzung Platz gegriffen hatte.

Es wurde zunächst ein zu hoher Gehalt an Kalium und ein zu niedriger Gehalt an Stickstoff ermittelt. Obige Verbindung $C_{18}H_{27}O_4N_2K$ hätte einen Gehalt von 10,43 % Kalium und 7,49 % Stickstoff ergeben müssen, während 17,87 % Kalium und 6,36 % Stickstoff gefunden wurden. Ich vermutete nun, daß hier die Anlagerung eines weiteren Moleküls Kaliumäthylats erfolgt sein könnte, was bei einem aci-Nitrokörper, wie ihn nach den Untersuchungen Halberkanns das Nitrodiäthoxycumaran darstellt, nicht ausgeschlossen erschien. Es wäre eine solche Addition eines neuen Moleküls Kaliumäthylats in folgender Weise denkbar gewesen:



Und in der Tat gaben die Analysen hierauf zum Teil recht gut stimmende Zahlen, insofern für $C_{20}H_{32}O_5N_2K_2$ 6,11 % Stickstoff zu fordern waren. Die gefundenen 17,87 % Kalium gingen allerdings schon etwas weiter über die zu ermittelnden 17,03 % hinaus. Um es deshalb eingehender untersuchen zu können, stellte ich das Salz auf folgendem Wege in größerer Menge dar.

Je 5 g reines Nitrodiisobutylamidocumaron löste ich in 50 ccm Alkohol und ließ die Lösung bis auf ca. 50° erkalten. Dann fügte ich eine noch warme Lösung von 2,5 g Kalihydrat in 25 ccm absolutem Alkohol, die ich durch Filtration bis zu einer klaren Lösung reinigte, hinzu und setzte die in einem Becherglase vereinigten Reaktionsflüssigkeiten auf ein bereit stehendes siedendes Wasserbad. Das bald ins Kochen kommende Gemisch setzte ich nicht länger als 5 Minuten dem Einfluß der Wärme aus. Schon nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein schwach zitronengelbes Salz kristallinisch aus. Dieses wurde von

der Mutterlauge schnell getrennt und mit warmem Alkohol gewaschen. Gibt man die siedenden Lösungen von Nitrodiisobutylamidocumaron und Kalihydrat direkt zusammen, so entsteht leicht unmittelbar ein amorpher Niederschlag, der an Reinheit zu wünschen übrig läßt. Desgleichen ist es erforderlich, das alkoholische Kali sorgfältig durch Filtrieren zu reinigen, da sonst das Salz leicht mit anorganischen Verunreinigungen, wie Natriumcarbonat, durchsetzt ist. Ein in oben angegebener Weise bereitetes Produkt ist jedoch als rein zu betrachten, seine wässerige Lösung reagiert neutral.

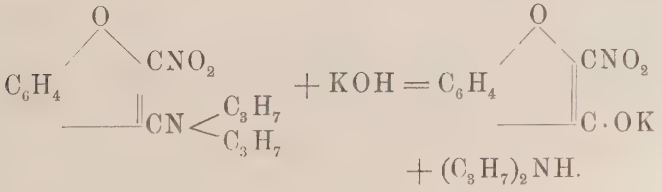
Das Salz ist in warmem und kaltem Wasser sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 254° unter stürmischer Zersetzung. Auf einem Platinbleche und im Glührörchen erhitzt, verbrennt es explosionsartig, wobei es leichte wollige Kohlemassen hinterläßt. Eine gleiche plötzliche Verkohlung erfährt das Salz, wenn es mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen wird. Durch Essigsäure, Kohlendioxyd und Kochen wird aus der wässerigen Lösung nach später zu besprechendem Vorgange ein bei 276° schmelzendes kanariengelbes Produkt gefällt.

Von Anfang an war mir bei der Herstellung des Kaliumsalzes ein an Diisobutylamin erinnernder fischiger Geruch aufgefallen. Es konnte sich also wenigstens zu einem Teile Diisobutylamin abgespalten haben. Da nun aber infolge des durchdringenden Geruches des Diisobutylamins obige Erscheinung auf dem angewandten Nitrodiisobutylamidocumaron anhaftende Spuren Diisobutylamins oder seines bromwasserstoffsauren Salzes eventuell zurückzuführen war, so nahm ich zur Aufklärung der Umsetzung mehrfach umkristallisiertes Ausgangsmaterial, und wieder machte sich ein deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Diisobutylamin geltend. Damit war ein Fingerzeig für die Erforschung der vorliegenden Verbindung gegeben. Denn wenn bei der beschriebenen Reaktion Diisobutylaminbase abgespalten war, so mußte aller Wahrscheinlichkeit

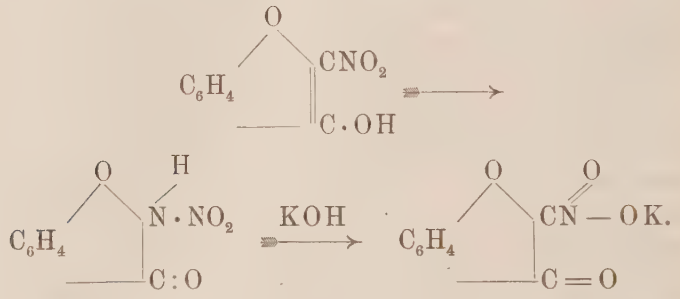
nach Nitrodipropylamidocumaron das nämliche Salz liefern. Ich ließ denn auf Nitrodipropylamidocumaron wieder alkoholisches Kali einwirken und erhielt wiederum ein schwach zitronengelbes Salz, das bei 254° unter heftiger Zersetzung schmolz. Eine bereitete Mischung jenes Salzes, das ich aus Nitrodiisobutylamidocumaron erhalten hatte, mit letzterem schmolz abermals bei 254°. Somit war die Identität der Körper gewährleistet. Blieb nur noch übrig, die abgeschiedene Aminbase in der alkalischen Mutterlauge nachzuweisen. Das geschah in folgender Weise.

Das kalialkoholische Filtrat ließ ich stehen, bis die letzten Reste des schwerlöslichen Kaliumsalzes sich ausgeschieden hatten. Diese wurden gleichfalls abfiltriert. Dann wurde die Aminbase mit Wasserdämpfen abdestilliert, die alkoholisch-wässerige Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Trockene verdampft. Nach Verdunsten von Alkohol und Wasser hinterblieb ein schwach braun gefärbtes salzsaures Salz in reichlicher Menge. Die in Freiheit gesetzte Base wurde mit Äther ausgeschüttelt. Diese ätherische Lösung wurde zur gleichzeitigen Bindung der letzten Spuren Alkohol mehrere Tage mit Natronkalk getrocknet. Dann versetzte ich sie mit einigen Tropfen Phenylcyanat und erhielt so eine bei 72° schmelzende Verbindung, die als Dipropylphenylharnstoff identifiziert werden konnte. Zu diesem Zwecke stellte ich mir aus Phenylisocyanat und reinem Dipropylamin den Dipropylphenylharnstoff her und machte eine Mischprobe.

Die merkwürdige Rückbildung der Dialkylaminbasen bei Umsetzung der 1-Nitro-2-Dialkylamidocumarone mit alkoholischem Kali ließ sich nach folgendem Vorgang erklären:



In diesem Falle war das Kaliumsalz des Nitro-oxycumarons, also das Salz eines Phenols, entstanden. Oder es konnte unter Wanderung des Wasserstoffatoms und Verschiebung der Doppelbindung aus dem zunächst durch Hydrolyse entstandenen Nitro-oxycumaron das 1-aci-Nitro-2-Cumaranon sich gebildet haben, das dann mit dem Alkali ein Salz lieferte:



Wenn nun in der Tat das Salz einer aci-Nitroverbindung vorlag, so mußte die von Konowalow[1] beschriebene Farbreaktion mit einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid eintreten. Und wirklich gaben einige Kriställchen des Salzes, mit Äther überschichtet, mit wenig Tropfen Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung des Äthers. Auf Zusatz von größeren Mengen Wasser tritt dann eine rückläufige Umsetzung ein; der Äther entfärbt sich. Nach diesen Ergebnissen ist man wohl genötigt, in dem bei 254° schmelzenden Produkt der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Nitrodialkylamidocumarone das Kaliumsalz des 1-aci-Nitro-2-cumaranons anzunehmen.

Diese Annahme wird durch das Ergebnis zahlreicher Analysen bekräftigt.

Zur Ermittelung des Kaliumgehaltes wurde, um Selbstentzündung und Verspritzen der Substanz zu vermeiden, das Salz mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 1 Teil konzentrierte Säure auf 4 Teile Wasser), die zuvor sorgfältig

[1] Ber. 28, 1851.

gekühlt war, vorsichtig übergossen und abgeraucht. Eine plötzliche Umsetzung kann auch mit verdünnter Säure erfolgen, jedoch bei einiger Umsicht ein Verlust an Substanz vermieden werden.

0,4305 g Substanz gaben 0,1713 g K_2SO_4.
Für $C_8H_4O_4NK$ berechnet 17,97 % K,
gefunden 17,86 % K.

Bei Verbrennung der Substanz wurde zur Bindung des Alkalis eine Mischung von 10 Teilen Bleichromat mit 1 Teil Bichromat bei Gegenwart von Kupferoxyd in Anwendung gebracht.

0,1700 g Substanz gaben bei 14° C. und 747 mm Druck 9,4 ccm N.

0,1708 g Substanz gaben bei 12° C. und einem Druck von 775 mm 9,25 ccm N.

Berechnet 6,45 % N.
Gefunden 6,36 % N, 6,53 % N.

Obige Verbrennungen wurden mit Substanzen vorgenommen, die aus Nitrodiisobutylamidocumaron gewonnen waren. Aus Nitrodipropylamidocumaron erhaltene Anteile gaben noch folgende Resultate:

0,1297 g Substanz gaben bei 17° C. und 764 mm Druck 7,51 ccm N.

Berechnet 6,72 % N.

0,1536 g Substanz gaben 0,2462 g CO_2 und 0,0309 g H_2O.
Berechnet 44,24 % C, 1,84 % H.
Gefunden 43,72 % C, 2,25 % H.

Es wurde versucht, das Salz des Nitrocumaranons in ein Hydrazon oder das bekannte Osazon überzuführen. In essigsaurer Lösung konnte aus naheliegenden Gründen nicht gearbeitet werden. Einmal war das Salz gegen Säuren und Wasser unbeständig und lieferte bei Verlust der Nitrogruppe eine höhermolekulare Verbindung, andererseits wäre eine Umsetzung zum Nitroanilocumaran zu gewärtigen gewesen. Ich wandte darum Phenylhydrazin

direkt im Überschuß an und erhitzte im Ölbade auf 125°. Es gelang mir jedoch nicht, aus den hochgradig verschmierten Produkten einen kristallinen Körper zu erhalten.

Auch hatten Bemühungen, zum freien Nitrokörper zu gelangen, keinen Erfolg. Da mit wässerigen Säuren jedesmal die bei 276° schmelzende, später zu besprechende Verbindung erhalten wurde, suspendierte ich, um das Wasser unbedingt auszuschließen, das Kaliumsalz des Nitrocumaranons in trockenem Benzol und fügte wasserfreie Oxalsäure hinzu, vermochte jedoch keine Umsetzung in gewünschtem Sinne zu erzielen. Später lenkte die eingehende Untersuchung der hochschmelzenden interessanten Verbindung und ihrer Oxydationsprodukte mein Interesse von weiteren Versuchen ab.

Bei der Darstellung des Kaliumsalzes des Nitrocumaranons aus Nitrodiisobutylamidocumaranon berechnen sich die Ausbeuten folgendermaßen. Je 5 g Nitrodiisobutylamidocumaranon gaben 2,9 g Kaliumsalz des Nitrocumaranons, und zwar je 2,2 g reines Salz aus der heißen Mutterlauge, nach mehrstündigem Stehen dann noch 0,7 g minder reinen, dunkler gefärbten Salzes. Die Ausbeuten betrugen demnach ca. 80% der Theorie. Die fehlenden 20% sind einer nebenher erfolgenden Umsetzung in anderer Richtung zuzuschreiben. Aus der alkalischen Mutterlauge konnten nämlich nach völliger Fällung des schwerlöslichen Kaliumsalzes zwei weitere bei 172° und 112° schmelzende farblose Verbindungen isoliert werden, die, soweit es das leider außerordentlich spärliche Material, das erst nach zahlreichen Manipulationen rein zu erhalten war, erlaubte, etwas näher untersucht wurden.

Die Isolierung dieser Nebenprodukte vollzog sich in nachstehender Weise:

Die alkalische Mutterlauge wurde, nachdem sich das Kaliumsalz des Nitrocumaranons ausgeschieden hatte, auf dem Wasserbade bis auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt. Die noch warme Lösung neutralisierte ich mit

Essigsäure und gab noch soviel Wasser hinzu, bis ein kleiner Anflug unlöslicher Substanz sich abschied, der durch wenige Tropfen Alkohol wieder in Lösung gebracht wurde. Die warmgesättigte Lösung ließ ich dann über Nacht stehen, während welcher Zeit lange weiße Nadeln mit bräunlichen Kristallmassen verunreinigt zur Ausscheidung kamen. Das Ganze wurde auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es scheiden sich bei langsamem Erkalten und angemessener Konzentration des Alkohols wenig gefärbte Blättchen aus, während sonst leicht ein dunkles Öl ausfällt, das erst allmählich fest wird. Versetzt man dann die von den Kristallen getrennte Mutterlauge, auf dem Wasserbade erwärmt, mit weiteren Mengen Wasser, so gewinnt man bei fortschreitendem Verdunsten des Alkohols noch eine kleine Menge ziemlich reiner Blättchen. Nach Abnahme der Kriställchen wurden bei Erkalten der Lösung manchmal noch reine Anteile gewonnen, meist jedoch dicke ölige Massen, die nicht mehr verarbeitet werden konnten. Die vereinigten Anteile wurden dann aus ca. 80% Alkohol umkristallisiert. Die fraktionierten Kristallisationen ergaben schließlich zwei Endprodukte, und zwar einen bei 172° schmelzenden Körper, der in farblosen glänzenden Nadeln oder Blättchen, bei langsamer Kristallisation aus viel Lösungsmittel in schönen sechsseitigen, zu Ketten aneinandergereihten Prismen von großem Lichtbrechungsvermögen kristallisiert, ferner einen bei 112—113° unter schwacher Vergasung schmelzenden Körper, welcher in derben wasserhellen, jedoch bald verwitternden Massen kristallisiert. Er ist in verdünntem Alkohol leichter, in absolutem Alkohol schwerer löslich als die bei 172° schmelzende Schwestersubstanz.

Beide Nebenprodukte wurden jedesmal bei der Gewinnung des Kaliumsalzes des Nitrocumaranons aus dem Nitrodiisobutylamidocumaron isoliert. Leider waren durch die Umständlichkeit der Reingewinnung der an sich schon

nur spärlich auftretenden Substanz recht empfindliche Verluste bedingt, so daß zur näheren Untersuchung nur wenig Material zu Gebote stand.

Das höher schmelzende Produkt ließ seines Schmelzpunktes wegen Isonitrosocumaranon vermuten. Es konnte leicht ein Reduktionsprozeß stattgefunden haben. Auch die Löslichkeit in Alkalilauge bei Unlöslichkeit der Substanz in Sodalösung sprach für das Oximidocumaranon, doch riefen einige meiner Substanz beigemengte Kriställchen von Isonitrosocumaranon eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 20° hervor. Es drängte sich nun die Frage auf, ob überhaupt ein stickstoffhaltiges Produkt entstanden war. Durch Schmelzen der Substanz über Natrium gelang es anfangs in der Tat nicht, die Gegenwart von Stickstoff nachzuweisen. Erst vorsichtiges Erwärmen über metallischem Kalium brachte ein positives Resultat. So kam es, daß die stickstoffhaltige Verbindung leider ohne Anwendung einer Kupferspirale verbrannt wurde. Von den bei der Kohlenwasserstoffbestimmung gefundenen Werten dürfte darum wohl nur der Wasserstoffbefund zur Beurteilung der vorliegenden Verbindung brauchbar sein.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

0,1182 g Substanz gaben bei 15° C. und 769 mm Druck 6,00 ccm N.

0,1572 g Substanz gaben 0,4084 g CO_2 und 0,1341 g H_2O.

Gefunden 5,99 % N, 70,86 % C, 9,54 % H.

Der auffallend niedrige Gehalt an Stickstoff zwang entschieden anzunehmen, daß einer der stickstoffhaltigen Reste, vielleicht am ehesten die Nitrogruppe herausgetreten sei. In diesem Falle konnte leicht eine Verdoppelung des Moleküls erfolgt sein, ein Vorgang, der dem später zu besprechenden Austritt der Nitrogruppe unter gleichzeitiger Kuppelung der beiden bleibenden Reste bei der Einwirkung wässeriger Säuren oder nach

vorangegangener Hydrolyse aus dem Kaliumsalz des 1-aci-Nitro-2-cumaranons analog wäre. Darüber konnte eine Molekulargewichtsbestimmung eventuell Aufschluß geben. Hierzu bediente ich mich der Methode von Landsberger und wählte als Lösungsmittel absoluten Alkohol, dessen Konstante 11,5 ist.

0,2987 g Substanz gaben in 11,82 g Lösungsmittel eine Erhöhung des Siedepunktes um 0,12°.

Nach der Formel $m = \frac{100 \cdot g \cdot \gamma}{G \cdot \Delta}$ berechnete ich eine Molekulargröße von 242.

Eine empirische Formel für die Verbindung ließ sich auf Grund der beiden Analysen aus oben bereits dargelegtem Grunde nicht aufstellen. Infolgedessen verlor auch das Ergebnis der Molekulargewichtsermittelung an Wert, insofern es zweifelhaft erschien, welcher der stickstoffhaltigen Reste erhalten geblieben war, und der gefundenen Zahl 242 zufolge ebensowohl ein monomolekulares wie ein bimolekulares Gebilde angenommen werden konnte. Der hohe Wasserstoffgehalt spricht für die Gegenwart des Diisobutylamidorestes. Dann haben wir es mit einem einfachen Molekül zu tun. Freilich ist die Substanz in konzentrierter Salzsäure unlöslich. Diese Tatsache ist wieder geeigneter, für das Erhaltengebliebensein des Nitrorestes zu sprechen. Ist letztere Annahme richtig, so erfolgte neben der Verdoppelung des Moleküls eine weitgehende Hydrierung, was freilich nicht ohne weiteres einzusehen ist. Anderenfalls aber bliebe der hohe Wasserstoffbefund ganz unerklärlich.

Der Körper zeichnet sich vor allem durch seine Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure aus. Diese Lösung geschieht farblos und ohne daß sich nach einiger Zeit eine Zersetzung bemerkbar macht. Ich ließ die schwefelsaure Lösung eine viertel Stunde lang stehen, nach Ablauf welcher Zeit ich mit Wasser verdünnte. Es fiel ein flockiges Produkt aus, das nach einmaligem Umkristallisieren

wieder bei 172° schmolz. In konzentrierter Salzsäure ist die Verbindung unlöslich. Lösung erfolgt dagegen in konzentrierter Natronlauge nach kurzem Erwärmen, nicht jedoch in Sodalösung. Beim Auflösen in wässerigem Alkali bilden sich zunächst ölige Massen, die manchmal eine schwach grünlichgelbe Farbe annehmen. Versetzt man diese mit wenigen Tropfen Wasser, so gehen sie unmittelbar in Lösung. Nach Neutralisation der alkalischen Lösung fällt wieder feste Substanz aus, die bei 172° schmilzt. Heißer konzentrierter Natronlauge gegenüber erwies sich die Substanz ebenso widerstandsfähig. Ich kochte 5 Minuten lang mit konzentrierter Natronlauge, ohne jedoch eine Abwandlung zu erreichen. Nach diesen Beobachtungen ist man wohl genötigt, in der besprochenen Verbindung ein phenolartiges Gebilde zu erblicken, zumal die Unlöslichkeit in Alkalicarbonat eine Carbonsäure auszuschließen scheint. Immerhin bleibt die Beständigkeit des Körpers starken Alkalilaugen und konzentrierter Schwefelsäure gegenüber bemerkenswert.

Um zu sehen, ob bei der voraussichtlichen Sprengung des Furanringes ein intermediär vielleicht entstandenes Carbinol zur Bildung eines Aldehyds Veranlassung gegeben habe, behandelte ich die Substanz mit ammoniakalischer Silberlösung. Auch längeres Kochen führte nicht zu der Abscheidung eines Silberspiegels.

Es war die Möglichkeit ferner nicht abzuweisen, daß die Sprengung des Furanringes ein Derivat des o-Oxystyrols zur Folge gehabt habe. Ich versuchte darum eine Anlagerung von Brom zu konstatieren. Eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff blieb mehrere Stunden lang ohne erkennbare Einwirkung. Zusatz von Bromwasser verursachte dagegen nach längerer Einwirkung eine Rötung der Substanz unter gleichzeitiger Verschmierung. Nach obigen Beobachtungen ist also wohl ein Styrolabkömmling in der bei 172° schmelzenden farblosen Verbindung nicht zu erblicken.

Weitere Reaktionen zur Charakterisierung der interessanten Verbindung wurden wegen Substanzmangels nicht vorgenommen.

Das bei 112° schmelzende zweite Nebenprodukt wurde leider in noch weit geringerer Menge gewonnen. In seinen Eigenschaften zeigt es sich der höherschmelzenden Verbindung sehr verwandt. Es geht wie diese in konzentrierter Schwefelsäure farblos in Lösung, ist in dieser Lösung ebenfalls sehr beständig und wird auch von konzentrierten wässerigen Alkalien in Lösung gebracht. Von der Schwestersubstanz abweichend ist das niedriger schmelzende Produkt in konzentrierter Salzsäure löslich. Kochen mit starker Natronlauge rief auch hier keine Veränderung hervor. Die beiden Substanzen dürften in enger Beziehung zueinander stehen.

Es stand mir so viel Material zur Verfügung, daß ich eine Kohlenwasserstoffbestimmung vornehmen konnte. Der Körper erwies sich ebenfalls als stickstoffhaltig. Der Körper verbrannte, was noch erwähnt werden mag, außerordentlich schwer. Eine Stickstoffbestimmung wurde nicht ausgeführt.

0,1855 g Substanz gaben 0,4410 g CO_2 und 0,1423 g H_2O.

Berechnet 64,84 % C., 8,58 % H.

Abwandlung des Kaliumsalzes des 1-aci-Nitro-2-cumaranons. Leukooxindigo.

Ich habe im Vorhergehenden bereits erwähnt, daß mir die Darstellung der freien Nitronsäure aus ihrem Kaliumsalz nicht gelang. Die mit getrockneter Oxalsäure in wasserfreiem Benzol angestellten Versuche scheiterten wohl an der gänzlichen Unlöslichkeit des nitronsauren Kaliumsalzes. Durch Kochen mit Wasser und durch Einwirkung wässeriger Säuren erhielt ich dagegen ein bei 276° unter Zersetzung schmelzendes kanariengelbes

Produkt, das sich als stickstofflos herausstellte. Sein Schmelzpunkt sowie die intensiv gelbe Farbe ließen von vornherein die Identität mit einem von Hugo[1] aus dem Nitroäthoxycumaron durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Eisessig gemischt, erhaltenen Körper unzweifelhaft erscheinen.

Zur eingehenderen Untersuchung der hochschmelzenden Verbindung stellte ich diese in größerer Menge folgendermaßen her.

5 g des Kaliumsalzes des aci-Nitrocumaranons befeuchtete ich mit wenig Alkohol, so daß nach Verreiben ein dickes breiiges Gemisch entstand. Auf diese Weise verhinderte ich eine bei der folgenden Reaktion meist eintretende Verschmierung. Hierzu gab ich etwa 10 ccm der gewöhnlichen verdünnten Essigsäure, worauf das Salz wie auch in Wasser leicht mit gelblicher Farbe in Lösung ging. Nach wenigen Minuten, oft schon bevor zusammengeballte Massen des Salzes in Lösung gegangen waren, trat dann eine momentane Abscheidung eines feinflockigen Niederschlages ein. Das Reaktionsgemisch brachte ich dann auf ein warmes Wasserbad und wartete, bis sich die flockige Ausscheidung zusammen geballt hatte. Dann gab ich noch einige ccm Wasser hinzu, die meist noch die Ausfällung einer kleinen weiteren Menge der hochschmelzenden Verbindung hervoriefen. Diese wurde noch warm von der Mutterlauge getrennt. Letztere gab auf Zusatz von Diphenylamin-Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung, was keinen Zweifel darüber aufkommen ließ, daß die Nitrogruppe sich in Form nitroser Gase ausgeschieden haben mußte. Bei achtsamer Beobachtung ließen sich auch entweichende nitrose Dämpfe durch den Geruch wahrnehmen. Das ausgeschiedene Produkt wurde aus Eisessig und Chloroform, etwa zu gleichen Teilen gemischt, umkristallisiert. Wenn trotz der An-

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1906, pag. 43 ff.

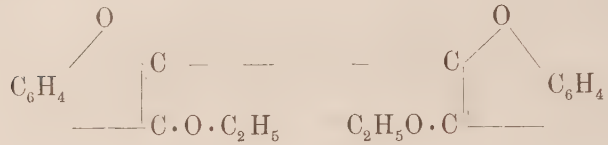
wesenheit von Alkohol die Ausscheidung der Nitrogruppe verschmierte Produkte zeitigte, so wurden diese durch Verreiben mit absolutem Alkohol zur Kristallisation gebracht.

Die Substanz ist, was Hugo schon konstatierte, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich, so besonders in Ligroin, Benzol, Aether und Alkohol. Etwas löslicher ist sie in Eisessig und Chloroform, aus deren Mischung sie in winzigen Kriställchen von kanarien- bis orangegelber Farbe erhalten wird. Aus Essigsäureanhydrid, in dem der Körper weit löslicher ist, kristallisiert er in unwesentlich größeren Nädelchen von orangegelber Farbe. In ganz feinverteiltem Zustande erscheint die Verbindung fast vollkommen weiß.

Der hochschmelzende Körper ist den Angaben Hugos und meinen Beobachtungen gemäß in wässerigen Alkalien unlöslich. Ziemlich leicht löst er sich in alkoholischem Kali, wobei eine dauernde Veränderung nicht eintritt. Die angesäuerte Lösung schied abermals das bei 276° schmelzende Produkt aus. Die gelbe Farbe der alkalischen Lösung bleibt an der Luft bestehen. Eine Oxydation durch Luftsauerstoff konnte nicht beobachtet werden. Besonders charakteristisch ist die Löslichkeit der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure. Aus der intensiv roten Lösung wird sie unverändert durch Wasser gefällt, wie eine Prüfung des Schmelzpunktes ergab. In konzentrierter Salzsäure tritt eine Lösung nicht ein.

Hugo will nun beobachtet haben, daß seine Substanz beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Eisessig eine Lösung erfuhr, die auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak eine intensive Rotfärbung zeigte. Er erklärte diesen Vorgang folgendermaßen. Das Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig, deren Wirkung er sein Nitroäthoxycumaron aussetzte, veranlaßte den Austritt der Nitrogruppe in Gestalt von Stickoxyden,

was ihm auch experimentell nachzuweisen gelang. Das nach seiner Meinung so entstandene Aethylderivat des Leukooxindigos



erfuhr dann unter Einwirkung des Gemisches von konzentrierter Salzsäure und Eisessig eine Verseifung. Es entstand intermediär die Leukoverbindung des Sauerstoffindigos selber, um analog dem Indigoweiß bereits durch den Sauerstoff der Luft zum entsprechenden Indigo oxydiert zu werden. Ich konnte eine Einwirkung reiner Salzsäure in der von Hugo angegebenen Weise nicht feststellen. Dagegen rief eisenchloridhaltige technische Salzsäure, einer kochenden Lösung der hochschmelzenden Verbindung in Eisessig zugesetzt, nach kurzer Zeit eine wenn auch schwache so doch unverkennbare Rotfärbung hervor, um nach Neutralisation mit Natronlauge einer weit intensiveren Rötung Platz zu machen. Darnach dürfte die von Hugo richtig beobachtete Oxydationswirkung seines Salzsäure-Eisessiggemisches nicht dem anwesenden Luftsauerstoff, sondern dem Einfluß unreiner Salzsäure beigemengten Eisenchlorides zuzuschreiben sein. Ein so leichtes gegenseitiges Übergangsvermögen, wie es beim Indigo und seiner Leukoverbindung beobachtet worden ist, konnte ich hier überhaupt nicht feststellen. Mit kristallisiertem Eisenchlorid in einer Lösung von Eisessig gelang es mir hingegen sehr leicht, eine schnelle Oxydation der hochschmelzenden Verbindung zu bewerkstelligen. Wie erwähnt, schrieb Hugo dem Salzsäure-Eisessiggemisch eine zweite Wirkung zu, und zwar die der Verseifung der Oxäthylgruppen, welche der Oxydation vorangehen sollte. Es ist nun gar nicht einzusehen, warum

bei der gewaltsamen Entfernung der Nitrogruppe durch die Schwefelsäure, die gemeinsam mit der oben besprochenen Entfernung der Nitrogruppe aus dem aci-Nitrocumaranon als ein seltener Fall zu bezeichnen ist, nicht auch zugleich die Oxäthylgruppe verseift sein sollte. Die Elimination der Nitrogruppe aus dem Nitrocumaranon erfolgt fast freiwillig und momentan. Hugo erhielt beim Ausfällen seines Reaktionsproduktes aus der schwefelsauren Lösung mit Wasser noch etwas unverändertes Nitroäthoxycumaron zurück. Es ist dies zweifellos so zu erklären, daß eben die Verseifung der Oxäthylreste gewisse Zeit erforderte, während auch hier die Abspaltung der Nitrogruppe aus dem entstandenen Nitro-oxycumaron oder aci-Nitrocumaranon momentan erfolgte. Jedenfalls läßt die Entstehung des unzweifelhaft mit dem Hugoschen Produkt identischen kanariengelben Körpers aus aci-Nitrocumaranon die Annahme einer Aethylverbindung des Leukooxindigos nicht zu.

Hugo glaubte also auf Grund seiner Analyse den Diäthyl-Leukooxindigo vor sich zu haben. Diese Annahme konnte ich durch eine weitere Beobachtung widerlegen. Wenn ich nämlich das 1-Nitro-2-diäthylamidocumaron oder auch das 1-Nitro-2-Piperidocumaron mit konzentrierter Salzsäure lange Zeit kochte, so entstanden dicke verschmierte braune Massen, aus denen ich eine bei 276° schmelzende Verbindung von oben beschriebenen Eigenschaften herauspräparieren konnte. Die Ausbeuten waren dabei außerordentlich minimal, genügten jedoch vollkommen zur sicheren Charakterisierung des Produktes. Diese Entstehungsweise kann als ein weiterer Beweis für die Leukoverbindung des Oxindigos gelten. Auf alle Fälle schließt sie die Anwesenheit eines Aethylrestes aus.

Die gleiche Schlußfolgerung verlangt eine Beobachtung Halberkanns. Bei den Bemühungen, das Bromatom im Bromnitrodimethoxycumaran gegen andere Radikale auszutauschen, die an der starken Affinität des Halogens

zum Kohlenstoff scheiterten, brachte er schließlich alkoholisches Kali in Anwendung. Dabei erfuhr der Ring eine Sprengung und es bildete sich Salicylsäure und o-Oxybenzoylameisensäure. In geringerer Menge wurde daneben eine bei 276° schmelzende gelbe Verbindung gefunden. Eine Mischprobe mit dem Produkt, welches Hugo aus Nitroäthoxycumaron erhalten hatte, zeigte einen unveränderten Schmelzpunkt, die Identität der beiden Körper damit kundgebend.

Das Fehlen von Stickstoff in der hochschmelzenden Verbindung hatte, wie erwähnt, Hugo richtig erkannt. Die daraus sich herleitende Möglichkeit eines Zusammentritts zweier Moleküle konnte er durch Molekulargewichtsermittelung mit Sicherheit als zutreffend bestätigen, wenn auch die gefundenen Werte — wohl eine Folge der außerordentlichen Schwerlöslichkeit — zum Teil nicht unbeträchtlich von der Molekulargröße des vermuteten Diäthyl-Leukooxindigos und mehr noch von der des Leukooxindigos abweichen. Die erbrachten Zahlen bewegen sich zwischen 287 und 318, während sich auf den Diäthyläther 322, auf die Leukoverbindung 266 berechnen.

Eine von mir ausgeführte Verbrennung brachte von den Hugoschen Zahlen abweichende Werte, während sie auf das Sauerstoffindigoweiß recht gut stimmt.

0,0512 g Substanz gaben 0,0157 g H_2O und 0,1359 g CO_2.

Für $C_{16}H_{10}O_4$ berechnet 72,18% C, 3,76% H,
gefunden 72,39% C, 3,43% H.

Das Verhalten des nach obigen Darlegungen unzweifelhaft vorliegenden Leukooxindigos bietet gewisse Merkwürdigkeiten, wenn man zum Vergleich manche Eigenschaften des voraussichtlich isologen Indigoweiß heranziehen will. Einmal fällt die gelbe Farbe der Verbindung auf, welche nur in ganz fein verteiltem Zustande annähernd farblos erscheint. Andererseits läßt ihre Unlöslichkeit in wässerigen Alkalien, wo doch, wie beim Indigoweiß, auch hier zwei Hydroxylgruppen anzunehmen sind,

wundernehmen. Damit korrespondiert die merkwürdige Erfahrung, daß sich der Leukooxindigo mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren ließ. Auch die von Gabriel bei derartigen Reaktionen befürwortete Assistenz von wasserfreiem Zinkchlorid tat nicht die erhoffte Wirkung. Ein längeres Fortsetzen des Erwärmens mit Essigsäureanhydrid verbot die leider überaus starke Neigung des Reaktionsgemisches zu verschmieren. Ein Nachweis von Hydroxylgruppen war also auf diesem Wege nicht möglich. Dagegen ist die leichte Oxydierbarbeit durch Eisenchlorid ein nicht bedeutungsloser Stützpunkt für die Annahme solcher Hydroxylgruppen.

Oxydation des Leukooxindigos.

Versuche zur Darstellung des Sauerstoffindigos.

Durch Oxydation des Leukooxindigos hoffte ich zu dem Sauerstoffindigo zu gelangen. Denselben glaubten zuerst Friedländer und Neudörfer[1] aus Cumaranon durch Oxydation mittels Fehlings Lösung erhalten zu haben. An bezeichneter Stelle wurde ausgesprochen, daß weitere Untersuchungen über die Natur des erhaltenen Farbstoffes veröffentlicht werden würden. Doch habe ich bei eingehender Durchsicht der Literatur keine weiteren Angaben darüber gefunden. Es darf wohl angenommen werden, daß auch Friedländer ein reines kristallines Produkt nicht darzustellen vermochte.

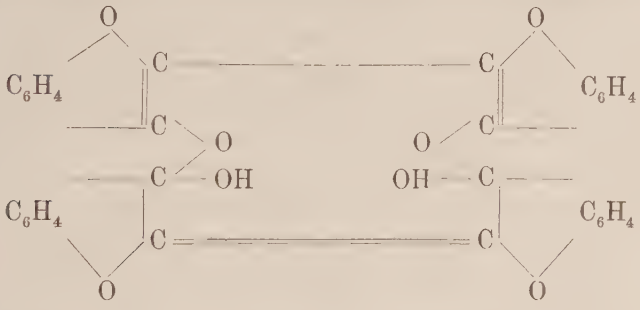
Behandelte ich meinen Leukooxindigo mit Fehlings Lösung, so erhielt ich, wie Friedländer aus dem Cumaranon, einen roten Farbstoff, der mit intensiverer Farbe sich in Natronlauge löste, um bei angemessener Konzentration ein blaumetallisch glänzendes Natriumsalz zur Ausscheidung zu bringen. Mit einem Überschuß an Fehlingscher Lösung übergossene Substanz wurde kurz aufgekocht. Der Leukooxindigo ging so augenblicklich in

[1] Ber. 30, 1082 (1897).

Lösung und sehr bald machte sich eine Ausscheidung von rotem Kupferoxydul bemerkbar. Die rote Lösung des Salzes gibt mit dem Blau der überschüssigen Fehlingschen Lösung eine violette Färbung von charakteristischem Tone. Um den Farbstoff selbst zu gewinnen, neutralisierte ich mit Kohlensäure oder verdünnter Essigsäure und nahm die abgeschiedenen Massen in Äther auf. Trotz vielfacher Modifikation der Versuchsbedingungen unter Beobachtung peinlichster Sorgfalt beim Neutralisieren der alkalischen Lösung, indem ich durch gleichzeitiges Schütteln mit Äther den gefällten Farbstoff dem eventuellen Einfluß der Säure möglichst zu entziehen suchte, gelang es mir jedoch nicht, aus den immer verschmierten Ätherrückständen einen kristallisierten Körper herauszubringen. Das Natriumsalz konnte dadurch isoliert werden, daß die durch mehrfaches Filtrieren durch Asbest von dem ausgeschiedenen feinen Kupferoxydul geklärte Lösung desselben zum Erkalten gebracht wurde. Es zeigte sich beim Liegen an der Luft nicht beständig, konnte auch, da an ein Einengen der Lösung wegen der auskristallisierenden anorganischen Salze nicht zu denken war, nicht ohne weiteres in reinem Zustande und einer zur näheren Untersuchung geeigneten Menge gewonnen werden. Um ein wiederholtes Umkristallisieren des in Wasser sehr leicht löslichen Salzes vorzunehmen, mangelte es an der erforderlichen Substanzmenge. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes färbt Filterfasern sehr schwach fuchsinrot, doch nicht dauernd. Sie selbst ist gleichfalls unbeständig und erblaßt bei starker Verdünnung schon nach wenigen Stunden.

Nachdem ich auf obigem Wege zum reinen Oxindigo nicht gekommen war, nahm ich meine Zuflucht zum Eisenchlorid. Das kristallisierte wasserhaltige Eisenchlorid ist dabei, wie sich zeigte, dem wasserfreien sublimierten vorzuziehen. Die Oxydation erfolgt mit ersterem schneller, nimmt freilich auch einige Zeit in Anspruch. Wenn ich den Leukooxindigo mit berechneten Mengen Eisenchlorids

nur etwa 5 Minuten in Eisessig gelöst erhitzte oder den Oxydationsprozeß nach dem ersten Auftreten einer wahrnehmbaren Rotfärbung des Reaktionsgemisches unterbrach, so war die Leukoverbindung zwar verändert, doch war das durch Verdünnen mit Wasser gefällte gelbbraune Produkt in Alkali unlöslich. Ob hier das zu einem Teil oxydierte Produkt in Wechselwirkung mit unveränderter Leukoverbindung zur Bildung einer theoretisch nicht abzuweisenden chinhydronähnlichen Verbindung von der Formel:



Anlaß gegeben hatte, konnte ich nicht feststellen. Um eine glatte und vollkommene Oxydation des Leukooxindigos zu erreichen, war es jedenfalls nötig, einen kleinen Überschuß an kristallisiertem Eisenchlorid anzuwenden und mindestens eine viertel Stunde lang zu kochen. Dann erfolgte eine ungehinderte Lösung in Natronlauge, deren roter Farbton einen unverkennbaren Stich ins Violett zeigte. Trotz zahlreicher Abänderungen der Mengenverhältnisse gelang es mir nach obiger Reaktion indessen auch nicht, zu einem kristallisierten, als rein anzusprechenden Körper zu gelangen. Nach vielen Manipulationen wurden aus Chloroform kleine dunkelrote Körnchen gewonnen, die einen scharfen Schmelzpunkt nicht besaßen. Sie unterlagen, über 150° erhitzt, einer fortschreitenden Schrumpfung unter gleichzeitiger Entfärbung.

Ich unternahm nun noch Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd, ohne daß ich günstigere Resultate damit erzielte.

Gute Erfolge versprachen anfänglich Fällungen des Sauerstoffindigos aus einer Lösung des Leukooxindigos in konzentrierter Schwefelsäure. Es ist oben bereits gesagt worden, daß sich derselbe in konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung mit roter Farbe löst. Während nun eine wässerige Lösung von Eisenchlorid immer nur unveränderte Leukoverbindung ausschied, konnte mit 30 % Wasserstoffsuperoxyd nach gelindem Erwärmen eine Oxydation zu dem alkalilöslichen roten Farbstoff erreicht werden. Da jedoch die bei dieser Reaktion gern erfolgende völlige Sprengung der Furankerne, die sich durch Entfärbung der Lösung und Eisenchloridreaktion kundgab, bei genauer Beobachtung der gewählten Temperaturen eine peinliche Einschaltung der erforderlichen Reagensmengen verlangt, andererseits der Mangel an ausreichendem Versuchsmaterial ein empfindlicher war, kam ich leider auf diesem immerhin gangbar erscheinenden Wege auch nicht zum erhofften Ziel.

Stand der rote alkalilösliche Farbstoff zu der bei 276° schmelzenden Verbindung in dem einfachen Verhältnis eines durch Verlust zweier Wasserstoffatome erhaltenen Oxydationsproduktes, so war zu erwarten, daß man bei vorsichtiger Reduktion des ersteren die hochschmelzende Verbindung wieder erlangen würde. Reduktionsmittel, wie Glukose und Natron, Eisenvitriol und Natron, sowie hydroschwefligsaures Natrium, die bei Reduktion des Indigos zum Indigoweiß Anwendung gefunden haben, ferner Zinkstaub in alkalischer Lösung oder im Beisein von Säure, bewirkten, wenn Reduktion erfolgte, eine Sprengung des Furankernes, so daß phenolartig riechende Spaltungsprodukte erhalten wurden, die unter Blaufärbung scheinbar mit Eisenchlorid unlösliche Eisensalze zur Abscheidung brachten. Durch den fühlbaren Mangel an Substanz, die obendrein, wie erwähnt, an Reinheit zu wünschen übrig ließ, waren obige Versuche sehr erschwert. Ich wählte darum zu späteren Versuchen den durch Oxydation des Cumaranons mit Fehlings Lösung gewonnenen Biscumaranindigo

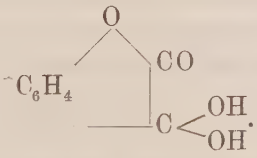
Friedländers, kam hier jedoch zu ähnlichen Ergebnissen, ohne die erwartete Leukoverbindung fassen zu können, eine Darstellungsweise, die mit dem Identitätsnachweis der beiden Farbstoffe den Konstitutionsbeweis für den Leukooxindigo in vorzüglicher Weise erbracht hätte.

Die Identität der Farbstoffe konnte freilich durch spektralanalytische Beobachtung mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden. Es wurde eine Lösung des durch Eisenchlorid oxydierten Leukooxindigos in Natronlauge mit einer Lösung des durch Oxydation des Cumaranons mit Fehlings Lösung erhaltenen Natriumsalzes in Wasser verglichen. Beide Lösungen gaben ein Absorptionsspektrum, das nach der Methode von Bunsen sich folgendermaßen veranschaulichen läßt:

Die Spektrallinie des Natriums war auf den Skalenstrich 500 eingestellt.

Oxydation des Leukooxindigos mittels Chromsäureanhydrid.

Cumarandion (o-Oxybenzoylameisensäurelakton).



In dem Bestreben, vom Leukooxindigo durch Oxydation der Hydroxylgruppen zum Sauerstoffindigo zu gelangen, verwandte ich als oxydierendes Mittel unter anderem noch

Chromsäureanhydrid. Dabei machte ich die Erfahrung, daß, wie Indigo unter dem Einfluß von Salpetersäure glatt in Isatin übergeht, auch bei dem Sauerstoffisologen des Indigoweißes die Wirkung kräftig oxydierender Mineralsäuren, wie Chromsäure, bei der Oxydation der beiden Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen nicht Halt macht, sondern daß das Vorhandensein einer Doppelbindung zwischen den Komponenten des intermediär entstehenden Oxindigos zu oxydativem Abbau Veranlassung gibt. Auf keine Weise konnte die Oxydation mittels Chromsäureanhydrid auf das Hydroxyl beschränkt werden. Bereits in der Kälte erfolgte eine, wenn auch langsame Oxydation des Leukooxindigos, der in Eisessig gelöst wurde, zu einer gelbgefärbten ätherlöslichen Verbindung ohne sichtbares Auftreten des an der tiefroten Farbe seiner Lösungen leicht kenntlichen Farbstoffes. Nach kurzem Erwärmen auf freier Flamme wurde ein gleiches Produkt erhalten, das, da man sich weiteren Aufschluß auch über die Muttersubstanz dadurch versprechen konnte, zur Vornahme einer eingehenderen Untersuchung führte.

Seine Herstellung gestaltete sich in folgender Weise: Die Anwesenheit von Wasser war, um Spaltung der Furanringe auszuschließen, absolut zu verhindern. Ich arbeitete darum mit trockenem Chromsäureanhydrid in konzentrierter Essigsäure. Ersteres gewann ich aus technischer Chromsäure, indem ich die gegenwärtige Schwefelsäure durch Zerreiben der Kristalle in konzentrierter Salpetersäure vertrieb, die feinzerriebene Masse von der Salpetersäure durch scharfes Absaugen trennte und sie zwecks vollständiger Trocknung auf einem Tonteller in den Exsikkator brachte.

1,2 g des so zubereiteten reinen Chromtrioxyds ließ ich auf 1 g der Leukoverbindung, die ich in 20 ccm Eisessig gelöst hatte, 20 Minuten bis eine halbe Stunde lang unter Rückflußkühlung über freier Flamme einwirken. Die nach Verlauf der Reaktion auf das Dreifache ihres Volumens

verdünnte Lösung wurde bis zur gänzlichen Neutralisation der Essigsäure mit festem Ammoniumkarbonat versetzt, was zur Folge hatte, daß eine feinverteilte hellgelbe Masse sich flockig ausschied. Die gelbe Abscheidung wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung der meist auftretenden letzten Reste der unveränderten ätherunlöslichen Leukoverbindung filtriert. Der Rückstand nach Verdunsten des Äthers war eine hellgelbe kleinkristalline Masse. Diese wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und so in kleinen gelben Nädelchen erhalten, die bei 177—178° unter lebhafter Vergasung und Braunfärbung schmelzen.

Das Lakton, als welches die Verbindung erkannt wurde, ist in Eisessig, Chloroform und Alkohol sehr leicht löslich, schwerer löslich ist es in Benzol, sehr schwer resp. unlöslich in Ligroin und Petroläther. In heißem Wasser ist der Körper ein wenig löslich und kristallisiert daraus in knolligen Massen. Die Lösungen in Benzol und Wasser erscheinen fast farblos.

Folgende Reaktionen ließen auf das Vorliegen des o-Oxybenzoylameisensäurelaktons schließen.

Der Körper ist in konzentrierten Säuren mit gelber Farbe löslich. Der Rückstand eines ätherischen Auszuges aus dieser Lösung gab Eisenchloridreaktion. Ebenso geht er nach kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Bildung von o-Oxybenzoylameisensäure in Lösung. Die Lösung wird dabei intensiv gelb. Die Bildung der freien Säure konnte ich folgendermaßen nachweisen. Das Oxydationsprodukt des Leukooxindigos wurde 2 Minuten mit etwas verdünnter Salzsäure aufgekocht, die gelbe Lösung ausgeäthert und als Aetherrückstand ein dickes gelbes Öl erhalten, das in Benzol gelöst auf Eis kleine schwach gelbgefärbte Nädelchen auskristallisieren ließ, deren Schmelzpunkt bei 39° lag und deren wässerige Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt eine intensive Blaufärbung erfuhr. Es war also das meist gewonnene wasserhaltige Produkt der ortho-Oxybenzoylameisensäure

entstanden. Diese Entstehungsweise aus dem Oxydationsprodukt des Leukooxindigos ist nur dem Eintreten einer einfachen Hydrolyse zuzuschreiben. Eine solche hydrolytische Spaltung gelang durch Kochen mit Wasser nicht. Das Lakton wurde längere Zeit mit Wasser gekocht, ohne daß eine Blaufärbung der Lösung auf Zusatz von Eisenchloridlösung beobachtet wurde. Dagegen kristallisierte nach Erkalten unveränderte Verbindung aus.

In Alkalien war der vorliegende Körper gleichfalls mit gelber Farbe löslich. Bei gelindem Erwärmen trat dann vollständige Entfärbung der Lösung ein. Sie lieferte beim Ansäuern ein in viel Wasser lösliches farbloses Produkt, das aus einer Lösung in Aether in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 155° erhalten wurde. Diese wurden durch eine Mischprobe als Kristalle von Salicylsäure erkannt. Es war also unter dem Einfluß der Alkalilösung eine Spaltung des Laktons zu gelber o-Oxybenzoyl, ameisensäure erfolgt. Diese war dann nach einem lange bekannten Vorgange bei Erwärmen unter Abspaltung von Kohlenoxyd in die farblose Salicylsäure übergegangen.

Das Lakton wird auch von Sodalösung gelöst, nicht hingegen von Bikarbonatlösung. Da sich sonst organische Karbonsäuren in wässerigem Bikarbonat zu lösen pflegen, ist die Vermutung einer freien aromatischen Karbonsäure abzuweisen.

Wie die o-Oxybenzoylameisensäure gerne mit einem Mol. H_2O kristallisiert, so nimmt dem Ergebnis einer Verbrennung nach das Lakton auch 1 Mol. H_2O auf eine Annahme, die ferner durch die beim Schmelzen der Substanz beobachtete lebhafte Gasausstoßung gestützt wird.

Die Verbrennung der Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1372 g Substanz gaben 0,2916 g CO_2 und 0,0431 g H_2O.

Für $C_8H_4O_3 \cdot H_2O$ berechnet 57,83 % C, 3,61 % H,
gefunden 57,97 % C, 3,52 % H.

Ein wasserfreies Lakton $C_8H_4O_3$ hätte bei der Verbrennung 64,86 % C und 2,70 % H anzeigen müssen.

Eine Entziehung des Wassers wollte mir nicht gelingen, was merkwürdig ist, da die o-Oxybenzoylameisensäure im evakuierten Exsikkator leicht Wasser abgibt und nach den Erfahrungen Halberkanns die wasserhaltige Säure von Baeyer und Fritsch[1] vom Schmelzpunkt 43°—44° bei scharfer Trocknung vollkommen wasserfrei erhalten werden konnte, in welchem Zustand sie einen Schmelzpunkt von 56°—57° besaß. Ich habe mein Lakton mehrere Tage im Exsikkator bei Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd zu trocknen versucht, jedoch vergebens. Der Schmelzpunkt des Laktons blieb völlig unverändert. Erst eine Behandlung der Substanz mit Phosphorpentoxyd in wasserfreiem Benzol rief eine deutlichen Veränderung hervor. Ich löste etwas Substanz in über Natrium getrocknetem Benzol und gab eine größere Menge Phosphorsäureanhydrid hinzu und kochte auf. Dabei machte sich die merkwürdige Erscheinung bemerkbar, daß das im Benzol suspendierte Phosphorsäureanhydrid sich gelb färbte, während die anfangs schwach gelbe Lösung eine gänzliche Entfärbung erfuhr. Nach Verdunsten des vom Phosphorpentoxyd abgehobenen Benzols blieb eine weniger gefärbte Substanz zurück, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besaß. Bei Erhitzen über 120° trat allmählich Schmelzen ein unter Bestehenbleiben fester Partikeln. Der Mangel an Versuchsmaterial verbot auch hier wieder ein Weiterführen der Versuche. Inwieweit es sich um eine Entfernung von Wasser bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf die Lösung des Laktons handelte, ließ sich darum nicht entscheiden. Eine Spaltung des Laktons durch das Phosphorpentoxyd war nachweislich nicht im geringsten verursacht. Auch die vom Pentoxyd

[1] Ber. 17, 973.

aufgenommenen Anteile, die nach Zerstörung des ersteren durch Wasser mit Aether ausgezogen wurden, gaben mit Eisenchloridlösung eine kaum wahrnehmbare Reaktion.

Bei der Darstellung des o-Oxybenzoylameisensäurelaktons durch Oxydation des Leukooxindigos mittelst Chromsäure konnte die Bildung der beiden Spaltungsprodukte nicht gänzlich ausgeschlossen werden. In dem Aetherauszug, der den eigentümlichen Geruch der o-Oxybenzoylameisensäure aufwies, traten fast immer lange Nadeln von Salicylsäure auf. Nur einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol genügte, um die Spuren von Zersetzungsprodukten zu entfernen.

Für die Beurteilung des ungespaltenen Hauptproduktes war in erster Linie wichtig seine Überführbarkeit in das von Hugo[1] aus dem Oximidocumaranon durch Umsetzung mit Hydroxylamin dargestellte Diisonitrosocumaran. Wenn auch diese Bildungsweise insofern wundernehmen läßt, als der in 1-Stellung befindlichen Karbonylgruppe wegen der nur einseitigen Bindung an Kohlenstoff der Charakter einer Ketogruppe abzusprechen ist, so kann doch eben die Umsetzung mit 2 Molekülen Hydroxylamin zum Diisonitrosocumaran nur auf die Gegenwart einer zweiten Karbonylgruppe zurückzuführen sein, die in gleicher Weise wie die echte Ketogruppe in 2-Stellung mit Hydroxylamin unter Wasseraustritt reagierte. Vergleichbar wäre diese Reaktion mit der Umsetzung des Karbonylsauerstoffs der Säureester mit Hydroxylamin, welche zur Bildung von Hydroxamsäuren führt.

Das Lakton wurde in möglichst wenig ca. 60 % Alkohol gelöst und mit der auf 2 Karbonylsauerstoffatome berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Dann gab ich die auf das angewandte Quantum Hydroxylaminchlorhydrat berechnete und auf einer analytischen Wage genau ausgewogene Menge Natriumcarbonat

[1] Diss. pag. 20.

hinzu, worauf ich das Gemisch der zusammengefügten Reagentien kräftig schüttelte. Sofort schied sich ein weißer Schleier aus. Ich ließ das Reaktionsgemisch noch 24 Stunden stehen. Eine gelbliche Färbung der Lösung zeigte an, daß in geringem Maße Spaltung des Laktons erfolgt war. Die ausgeschiedenen farblosen Massen trennte ich von der Lösung und kristallisierte sie aus heißem Wasser um, bis ich farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 203° erhielt[1]. Die stark mit Wasser verdünnte Reaktionslösung lieferte nach Ausschütteln mit Aether noch einige weniger reine Anteile schwach gelb gefärbten Diisonitrosocumarans.

Eine Mischprobe mit Substanz, die Halberkann durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosocumaran gewonnen hatte, ergab völlige Identität.

[1] Hugo 199°. Halberkann 205°.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie insbesondere Herrn Professor Dr. R. Stoermer, für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.

Am 31. Dezember 1881 wurde ich als Sohn des Apothekers Dr. phil. Wilhelm Mielck zu Hamburg geboren. Meine Schulbildung erlangte ich auf der Gelehrtenschule des Johanneums in Hamburg und dem Matthias-Claudius-Gymnasium zu Wandsbek, welch letzteres ich mit der Reife für Oberprima verließ. Ostern 1903 bezog ich die Universität Leipzig, um Chemie zu studieren. Ostern 1904 wandte ich mich nach Heidelberg, um dort meine Studien fortzusetzen. Seit Michaelis 1905 studiere ich in Rostock, wo ich im Juli 1909 promovierte.

Rostock, im Juli 1909.

Hildemar Mielck.